

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Голубев О. В., Максимов А. Л.</i> Плазменно-каталитическое разложение углекислого газа (обзор)	547
<i>Соколов Б. Г., Норин В. В., Сидельникова Е. А., Камешков А. В., Сладковская Е. В., Боярский В. П.</i> Кобальтовые катализаторы гидроформилирования и карбоалкокислирования: история и промышленные перспективы (обзор)	563
<i>Карabanов И. С., Сивцов Е. В.</i> Особенности применения нитрата аммония при разработке сульфидосодержащих руд (обзор)	579

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Кудышкин В. О., Бозоров Н. И., Мадиев Р. Х., Ашууров Н. Ш., Ашууров Н. Р., Рашидова С. Ш.</i> Применение привитого сополимера низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты в саженаполненных композициях полиэтилена	589
<i>Каблов В. Ф., Кочетков В. Г., Кейбал Н. А., Новопольцева О. М., Крюкова Д. А.</i> Модификатор на основе дициандиамида и диметилфосфита для огнетеплостойких эластомерных материалов	596

Композиционные материалы

<i>Рогов В. Е., Курбатов Р. В., Бохоева Л. А.</i> Взаимодействие дисперсных частиц свинца с фторопластовой матрицей при термообработке	604
<i>Адериха В. Н., Коваль В. Н.</i> Упрочнение полиамида 6 и его композитов с монтмориллонитом добавками малеинизированного низкомолекулярного полибутадиенового каучука	611

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

<i>Баешов А., Баешова А. К., Жылысбаева А. Н., Кадирбаева А. С., Нурдиллаева Р. Н.</i> Получение порошков меди при поляризации электродной пары медь–титан переменным током	622
<i>Ильина Е. А., Лялин Е. Д., Антонов Б. Д., Панкратов А. А.</i> Твердые электролиты на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, содопированные ионами Ta^{5+} и Al^{3+} , для литиевых источников тока	627

Органический синтез и технология органических производств

<i>Агаев С. Г., Байда А. А., Тольков М. А., Гультаев С. В., Майорова О. О., Мозырев А. Г.</i> Фракционирование пищевого парафина П-2	636
<i>Трусов К. И., Осипёнок Е. М., Юсевич А. И.</i> Влияние термической обработки тяжелой смолы пиролиза на выход и качество нафталина	646

- Марочкин Д. В., Карчевская О. Г., Крон Т. Е., Рыжков Ф. В., Корнеева Г. А., Носков Ю. Г.*
Высококипящие побочные продукты синтеза триметилпропана и их переработка в сложные эфиры 656

Физико-химические исследования систем и процессов

- Коледин О. С., Долматов М. Ю., Янаев Р. Ш., Гильмутдинов А. Т., Мухарметов М. Ф., Гарипов Р. В.,
Валеев М. Р.*
Модель структура–свойство для прогноза октановых чисел циклоалканов по топологическим
характеристикам молекул 666

ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА (обзор)

© О. В. Голубев, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: olegolub@mail.ru; golubev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 15 апреля 2022 г.
После доработки 27 мая 2022 г.
Принята к публикации 20 июня 2022 г.

Проанализированы данные литературы по разложению CO₂ в условиях плазменного катализа. Применение катализатора позволяет значительно увеличить конверсию CO₂ и энергетическую эффективность процесса. В большинстве работ описывается разложение CO₂ в реакторе с барьерным разрядом, что связано с простотой конструкции такого типа реактора. Определены ключевые характеристики катализаторов, влияющие на эффективность разложения CO₂ в газовом разряде: наличие кислородных вакансий в структуре катализатора, а также основных центров в образце.

Ключевые слова: плазма; утилизация углекислого газа; плазменный катализ; плазмохимия
DOI: 10.31857/S0044461822050012, EDN: DIARUT

Введение

Интенсивное сжигание углеводородов для нужд промышленности приводит к значительному увеличению выбросов парниковых газов, в частности CO₂, что является причиной существенных изменений в атмосфере Земли, приводящих к глобальному потеплению на планете. С уверенностью можно заявить, что устранение негативного воздействия парниковых газов является одной из важнейших задач современной науки, в связи с этим превращение CO₂ в синтез-газ и ценные продукты нефтехимии с высокой добавленной стоимостью представляется одним из решений данной проблемы. Так, например, проводят превращение CO₂ в синтез-газ по реакции углекислотного риформинга метана. Еще одним направлением утилизации CO₂ является гидрирование с получением метана или метанола.

Для превращения молекул CO₂ в нефтехимическое сырье требуется подвод значительного количества

тепловой энергии для разрыва связей в исходных молекулах и смещения термодинамического равновесия. Для ускорения реакции и обеспечения селективности процесса используют катализаторы, которые при высокой температуре в присутствии одноуглеродных молекул могут дезактивироваться или подвергаться зауглероживанию. Снизить степень дезактивации катализатора можно при переходе к низкотемпературным способам активации молекул CO₂, в том числе электрохимической, фотохимической, биохимической активацией, а также активацией солнечной энергией [1–3]. Перспективным направлением в решении поставленных задач являются плазмохимические процессы, а именно проведение реакций в условиях низкотемпературной плазмы различных типов разряда.

Плазма является квазинейтральной системой, содержащей заряженные и нейтральные частицы: электроны, ионы, электронно- и колебательные возбужденные частицы, радикалы и атомы. Применительно

к плазмохимическим процессам рассматривают низкотемпературную плазму с температурой менее 10^5 К. Различают два типа плазмы — термическую и нетермическую (неравновесную) плазму. Термическая плазма находится в термодинамическом равновесии: температура электронов совпадает с температурой тяжелых частиц (температура газа), при этом температура газа достигает 3000–5000 К. Неравновесная плазма характеризуется низкой энthalпией, что позволяет проводить реакции при комнатной температуре и атмосферном давлении: средняя энергия электронов в плазме может достигать 15 эВ, что достаточно для разрыва межатомных связей в молекулах [4].

Проведение каталитических процессов в среде низкотемпературной плазмы носит название плазменного катализа. В последнее десятилетие интерес к теме плазменно-каталитических технологий многократно возрос в связи с тенденцией к переходу на альтернативные источники энергии для проведения химических процессов и углерод-нейтральную энергетику в целом. Плазменный катализ — перспективная область исследований в энергетической и экологической сферах, в таких процессах, как, например, разложение летучих органических веществ [5–7], очистка воды [8–10], удаление NO_x [11–13], а также в нефтехимических, газохимических или смежных процессах: углекислотный риформинг метана [14–18], паровой риформинг метана [19–22], гидрирование

CO_2 [23], синтез NH_3 [24–26], пиролиз метана [27] и др. [28]. В данной работе основное внимание будет сфокусировано на плазменно-каталитическом воздействии в процессе превращения CO_2 без использования дополнительных реагентов, а именно процессе разложения CO_2 в среде плазмы, генерируемой в различных электрических разрядах.

Цель работы — систематизация данных литературы по теме плазменно-каталитического разложения CO_2 в различных типах разряда и определение ключевых характеристик катализаторов, которые влияют на активность в процессе разложения CO_2 .

Способы превращения CO_2 в продукты с добавленной стоимостью

Пионерской реакцией по превращению углекислого газа в ценные продукты можно считать каталитическую реакцию гидрирования CO_2 в метан (реакция Сабатье), открытую в конце XIX в. французским химиком Р. Sabatier [29]. С этого времени ведутся работы по переработке CO_2 с применением различных процессов, которые можно разделить на две большие группы [30]: процессы получения продуктов нефтехимической промышленности и полимеров и процессы получения синтетических топлив (рис. 1). Процессы получения продуктов нефтехимии подразделяют на два типа: продукты переработки CO_2 могут быть внедрены в действующие цепочки производства (по-

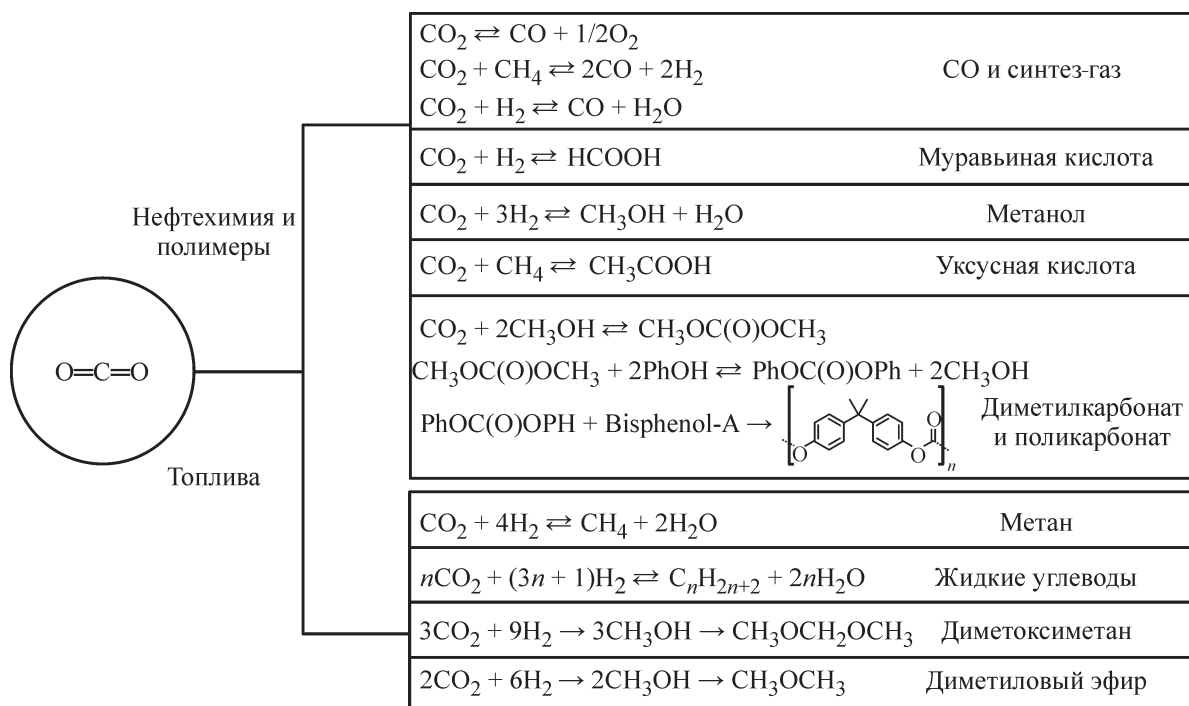


Рис. 1. Схема переработки углекислого газа по нефтехимическому и топливному вариантам.

лучение CO, метанола и их дальнейшая переработка) или CO₂ может выступать в качестве одноуглеродного фрагмента более сложных молекул — карбоновых кислот и органических карбонатов и поликарбонатов. Топливный вариант переработки углекислого газа предполагает получение таких продуктов, как метан, жидкие углеводороды и оксигенаты [31].

Процессы переработки CO₂ в ценные продукты с использованием плазмохимических и плазменно-каталитических процессов схожи с описанными выше процессами получения продуктов нефтехимии и топлив. Так, в среде плазмы проводят процессы гидрирования CO₂ [23, 32, 33] с образованием CO, CH₄ и оксигенатов; углекислотный риформинг метана с получением синтез-газа, оксигенатов и олефинов [34, 35]; разложение CO₂ с выделением CO и O₂.

Прямое разложение CO₂ до CO и O₂ затруднено при температуре ниже 2000°C. При высокой температуре преодолеваются термодинамические ограничения, однако возрастает скорость обратной реакции. Образование CO₂ из CO и O₂ ограничивает степень разложения CO₂.



Для разложения CO₂ до CO в отсутствие катализатора используют различные источники плазмы. Наиболее часто разложение проводят в реакторах с барьерным разрядом [36–38], сверхвысокочастотным разрядом [39–41] и дуговым разрядом [42, 43]. При плазмохимическом разложении углекислого газа часто достигается компромисс между конверсией CO₂ и энергетической эффективностью процесса. Под конверсией подразумевается следующее соотношение:

$$\alpha(\%) = \frac{v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}} - v(\text{CO}_2)_{\text{на выходе}}}{v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $v(\text{CO}_2)$ — количество газа на входе и выходе из реактора.

Энергетическая эффективность определяется соотношением

$$\eta(\%) = \frac{\alpha(\text{CO}_2)G(\text{CO}_2)\Delta H_{298 \text{ К}}^\circ}{P} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $\alpha(\text{CO}_2)$ — конверсия углекислого газа; $G(\text{CO}_2)$ — скорость подачи газа (моль · с⁻¹); $\Delta H_{298 \text{ К}}^\circ$ — энергия разрыва связи C=O, составляющая 283 кДж · моль⁻¹; P — мощность разряда (кВт).

Разработка новых конструкций реакторов позволяет одновременно повысить энергоэффективность

и конверсию CO₂. Комбинация плазмы с катализатором — еще один путь к увеличению ключевых показателей процесса.

Взаимодействие плазма–катализатор

В настоящее время в русскоязычной литературе не существует устоявшегося понятия, относящегося к катализу в плазме. Так, в монографии [44] под эффектом плазменного катализа подразумевается ускорение химической реакции под воздействием плазмы. В этом контексте плазма выступает не в качестве источника энергии, а в качестве катализатора, хотя и разделить эти два воздействия представляется довольно сложной задачей. В настоящем обзоре к плазменно-каталитическим процессам мы будем относить реакции в газовых разрядах в присутствии гетерогенных наполнителей, схожих с традиционными каталитическими системами.

Преимуществом плазменно-каталитического метода (в сравнении с термокаталитическим) является проведение процесса при более низкой температуре, что способствует более высокой степени адсорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора. При этом плазма является источником высокоэнергетических электронов, радикалов, а также тепловой энергии [45]. Низкотемпературная плазма может приводить к изменению свойств катализатора, например, изменять его кислотно-основные свойства, увеличивать дисперсность нанесенных металлов, варьировать структуру наночастиц металлов и взаимодействие металл–носитель [46, 47]. Кроме того, физико-химические свойства поверхности катализатора могут изменяться вследствие непрерывной бомбардировки высокоэнергетическими электронами и реагирующими частицами, образующимися в плазме (радикалы, ионы). Это приводит к модифицированию катализатора: окислению [48], восстановлению [49], перераспределению активных компонентов по поверхности катализатора [50], образованию дефектов в кристаллической решетке.

В то же время присутствие катализатора в зоне разряда может влиять и на физические свойства плазмы. Сообщается, что в закрепленном слое катализатора или инертного сегнетоэлектрического (ферроэлектрического) материала на границах гранул или сферических частиц возникает локальное увеличение напряженности электрического поля [4]. Это приводит к изменению типа разряда — от стримеров внутри плазмы к стримерам на поверхности катализатора. Примечателен эффект образования микроарядов в порах каталитического материала.

В работе [51] выявлены закономерности возникновения таких микроразрядов в порах диаметром больше дебаевского радиуса. Стримеры плазмы могут проникать в поры диаметром порядка нескольких сотен нм. В порах меньшего диаметра (единицы нм) также может проникать разряд вследствие диффузии активных частиц плазмы. Материалы с низкой диэлектрической проницаемостью более подвержены прониканию плазмы в поры меньшего диаметра по сравнению с материалами с высокой проницаемостью. Описанные закономерности напрямую влияют на взаимодействие катализатора с плазмой, а также определяют его активность.

Если сравнивать концепцию катализа в плазме с термокатализом, выявляются следующие различия. В традиционном каталитическом процессе тепловая энергия равномерно воздействует на все степени свободы интермедиатов на всех промежуточных стадиях реакции. В отличие от этого в присутствии низкотемпературной плазмы существует возможность направлять энергию на возбуждение внутренних степеней свободы молекул. Иными словами, плазменный катализ отличается от традиционного катализа различной концепцией «температуры». Температура газа в низкотемпературной плазме варьируется от 300 до 3000 К, температура электронов — 10^4 – 10^5 К. Представляет интерес колебательная температура (несколько тысяч Кельвинов): плазма способствует селективной активации колебательного состояния молекулы. Возбужденное колебательное состояние молекулы приводит к наиболее энергоэффективной конверсии CO_2 [52, 53], а также большей реакционной способности на поверхности катализатора.

Роль плазменного катализа заключается в увеличении конверсии продукта с одновременным увеличением энергетической эффективности без дополнительного расхода энергии. Описываемый эффект может возникать при помещении катализатора в область разряда или вне зоны разряда, чаще всего после области возбуждения (область послесвечения разряда). В первом случае плазма и катализатор взаимодействуют с реагентом одновременно, во втором — реагирующая молекула подвергается бомбардировке электронами в области плазмы, а затем активные частицы (радикалы, ионы) претерпевают превращения на поверхности катализатора. Может быть воплощен мультистадийный вариант плазменно-каталитического режима, когда последовательно расположены несколько ячеек с разными катализаторами в области плазмы. Данная конфигурация способствует различным каталитическим превращениям в одном реакторе.

Плазменно-каталитическое разложение CO_2 в барьерном разряде

Барьерный разряд — это электрический разряд между двумя электродами (плоскими или цилиндрическими), разделенными материалом, выполняющим роль изолятора (диэлектрический барьер). Для генерации этого типа разряда требуется переменное напряжение. Плазма, генерируемая с помощью барьерного разряда, используется при конверсии CO_2 в ценные продукты при атмосферном давлении. Масштабируемость и простота поддержания низкотемпературной плазмы — основные преимущества этого типа плазмохимического реактора [54].

Наиболее часто используют концентрические цилиндрические электроды: центральный высоковольтный электрод и внешний электрод из металлической сетки или фольги вокруг диэлектрического барьера (стенка реактора) (рис. 2). Расстояние между электродами (разрядный промежуток) обычно не превышает нескольких миллиметров. В плазменно-каталитическом режиме проведения реакций катализатор располагается между электродами. Высоковольтное напряжение подается на центральный электрод, внешний электрод заземляется. Напряжение варьируется от 1 до 100 кВ, частота приложенного напряжения — от единиц Гц до МГц. Реакции в барьерном разряде проводятся при атмосферном давлении или при небольшом разрежении. При подаче напряжения между электродами возникает электрический разряд (поток

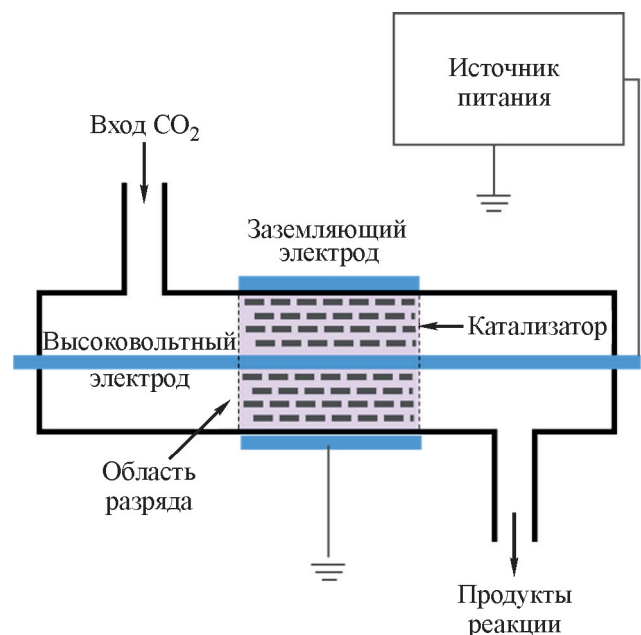


Рис. 2. Схема реактора барьерного разряда.

высокоэнергетических электронов), что приводит к образованию в газовой среде между электродами возбужденных частиц: ионов, радикалов, электронов — и возникновению множества микрозарядов [55, 56]. Для реакции разложения CO_2 барьерный заряд используется наиболее часто, что обусловлено простотой конструкции и условиями проведения эксперимента [57]. Масштабирование таких систем осуществляется путем конструирования множества реакторов в параллельном режиме [55].

При помещении катализатора в область барьерного разряда протекание химических реакций в плазме обуславливается как газофазными взаимодействиями, так и гетерогенными процессами на поверхности катализатора. Таким образом, присутствие катализатора оказывает значительное влияние на плазмохимический процесс. Взаимодействие между барьерным зарядом и катализатором может приводить к изменениям характеристик плазмы, так же как и к изменениям свойств катализатора [58].

Природа катализатора или инертного материала с диэлектрическими свойствами, используемого для заполнения реактора, существенно влияет на эффективность процесса разложения CO_2 . В литературе, относящейся к плазменно-каталитическим процессам, катализатором часто называют материал, обладающий свойствами диэлектрика, далее эти два понятия (катализатор и диэлектрик) будут разделены. Диэлектрические материалы используют в плазмохимическом реакторе для повышения напряженности электрического поля, что приводит к увеличению концентрации активных частиц плазмы и увеличению числа актов их взаимодействия с молекулами CO_2 . Это приводит к повышению конверсии молекул углекислого газа.

В работе [59] изучали разложение CO_2 в барьерном разряде в присутствии слоя BaTiO_3 . BaTiO_3 является сегнетоэлектриком с высоким значением диэлектрической проницаемости ($\sim 10\,000$). В присутствии BaTiO_3 обеспечивалась более высокая конверсия CO_2 и энергоэффективность в сравнении с процессом без введенного материала. В работе также изучали влияние разбавления CO_2 различными инертными газами на конверсию CO_2 . В реакторе со слоем диэлектрика конверсия CO_2 увеличилась с 19 в чистом CO_2 до 36% в смеси $\text{CO}_2\text{--Ar}$ (20/80%) и до 35% в $\text{CO}_2\text{--N}_2$ (20/80%).

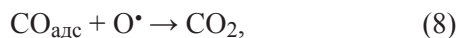
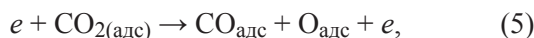
В работе [60] исследовано влияние материала реактора, а также конфигурации реактора/гранул на конверсию и энергетическую эффективность процесса разложения CO_2 в реакторе с барьерным зарядом. В присутствии инертного материала BaTiO_3

обеспечивается наибольшая конверсия (25%) и энергоэффективность (4.5%). При сравнении результатов эксперимента в зависимости от используемых диэлектрических материалов (стекловолокно, кварцевое волокно, а также гранулы ZrO_2 , SiO_2 и Al_2O_3) и размера гранул в разрядном промежутке установлены следующие закономерности. Заполнение гранулами диэлектрического материала повышает плотность электрического поля в точках контакта гранул, что положительно влияет на энергоэффективность и конверсию CO_2 . В то же время в присутствии гранул материала снижается время их контакта с CO_2 , что является скорее негативным эффектом. В зависимости от типа материала, а также размера гранул или сферических частиц влиять на эффективность процесса могут и пустоты между частицами. Таким образом, важную роль играет не только диэлектрическая проницаемость материала, но также взаимное расположение гранул в реакторе. Повышение конверсии и энергоэффективности процесса разложения CO_2 авторы связывают с большим количеством точек контакта, объемом пустот между гранулами и высоким отношением размера гранул к разрядному промежутку.

В работе [61] показано, что в присутствии гранул диэлектрического материала CaTiO_3 повышается средняя энергия электронов плазмы, тем самым способствуя диссоциации CO_2 в барьерном разряде. Отмечено, однако, что в присутствии слоя диэлектрических гранул может также повышаться скорость рекомбинации радикалов CO^\bullet и O^\bullet , что снижает конверсию CO_2 .

Сочетание диэлектрического материала BaTiO_3 и катализатора $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ в барьерном разряде исследовано в работе [62]. Введение катализатора 10 мас% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или носителя катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реактор, заполненный BaTiO_3 , повышает как конверсию CO_2 , так и энергоэффективность процесса разложения CO_2 . Загрузка катализатора перед слоем BaTiO_3 ведет к более высокой конверсии CO_2 и энергоэффективности по сравнению с расположением в слое BaTiO_3 или ниже по слою, поскольку обратная реакция — рекомбинация CO^\bullet и O^\bullet в CO_2 — чаще происходит ниже по слою. По сравнению с носителем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ использование Ni -катализатора ведет к более высокой конверсии CO_2 , что может быть объяснено присутствием активных частиц никеля на поверхности катализатора. Утверждается при этом, что в присутствии катализатора вклад в диссоциацию CO_2 вносят как газофазные реакции, так и поверхностные реакции с участием плазмы. В дополнение к диссоциации CO_2 под действием электронного удара в газовой фазе плазмы (4) молекулы CO_2 как в основ-

ном, так и в возбужденном состоянии могут адсорбироваться на поверхности Ni с образованием $\text{CO}_{2(\text{адс})}$, которые способны диссоциировать на $\text{CO}_{\text{адс}}$ и $\text{O}_{\text{адс}}$ под воздействием высокоэнергетических электронов (5). Частица $\text{CO}_{\text{адс}}$ десорбируется, частица $\text{O}_{\text{адс}}$ рекомбинирует с образованием $\text{O}_{2(\text{адс})}$ (6) с последующей десорбцией и выделением O_2 . Частицы $\text{CO}_{\text{адс}}$ и $\text{O}_{\text{адс}}$ также могут образовываться при адсорбции радикалов CO^\bullet и O^\bullet из газовой фазы на поверхности катализатора. Не исключено протекание обратной реакции рекомбинации CO^\bullet (или $\text{CO}_{\text{адс}}$) и O^\bullet (или $\text{O}_{\text{адс}}$) с образованием CO_2 (7)–(10). Однако сообщалось, что рекомбинация радикалов O^\bullet с образованием O_2 преобладает над рекомбинацией CO^\bullet с радикалами O^\bullet на поверхности катализатора при низких температурах [58].



Для достижения более высокой конверсии CO_2 в барьерном разряде в работе [63] использовали $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ -содержащий сферический катализатор. В присутствии данного материала достигается максимальная конверсия CO_2 64% и энергоэффективность 8.76%. Сообщается, что в отличие от монооксидных материалов (Al_2O_3 , ZrO_2) катализатор с двумя оксидами в составе ($\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$) может приводить к более высокой эффективности процесса. Превосходящую активность смесового катализатора связывают с кислородными вакансиями CeO_2 , которые стабилизируют атомарный кислород, образующийся в реакции, и тем самым способствуют повышению конверсии CO_2 .

Введение катализатора Ni/SiO₂ в плазмохимический реактор с BaTiO₃ повышает конверсию CO_2 . Утверждается [58], что молекула CO_2 может активироваться на поверхности катализатора, что приводит к более высокой степени разложения CO_2 . Катализатор, однако, может способствовать протеканию обратной реакции ($\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) при более высокой температуре стенок реактора (>115°C), что приводит к снижению конверсии CO_2 и снижению энергоэффективности. Отмечено также, что энергоэффективность разложения CO_2 в среде плазмы мо-

жет быть повышена вследствие увеличения плотности электрического поля путем введения материалов с высокой диэлектрической проницаемостью, таких как BaTiO₃, оптимизированной конфигурации реактора, введения подходящего катализатора и рекуперации/удаления тепловой энергии из реактора.

В работе [64] сообщается о влиянии различных катализаторов на основе Fe₂O₃, промотированных CeO₂, на разложение CO_2 при низкой температуре и атмосферном давлении. Указывается, что сочетание оксидов Ce и Fe выбрано с целью снижения стоимости таких катализаторов. В присутствии образца 5 мас% Fe–5 мас% Ce/γ-Al₂O₃ энергоэффективность составляла 13.6%, а конверсия CO_2 — 24.5%, что почти вдвое превышало значение конверсии, достигнутое при использовании 10 мас% Fe/γ-Al₂O₃ (13.3%). Обнаружено, что эффективность реакции линейно зависит от степени образования твердого раствора в биметаллических оксидных катализаторах Fe/Ce. Это объясняют тем, что в твердом растворе легче происходит образование кислородных вакансий в сравнении с катализатором, в котором оксиды Fe и Ce находятся в отдельных фазах. Образование большего количества кислородных вакансий увеличивает конверсию CO_2 , поскольку кислородные вакансии являются активными центрами диссоциации CO_2 . Максимальная конверсия и энергоэффективность были достигнуты в присутствии катализатора 10 мас% Ce/γ-Al₂O₃, что, однако, не связывают с образованием кислородных вакансий.

Использование CeO₂ в качестве катализатора разложения CO_2 описано в работе [65]. Исследовано плазменно-каталитическое разложение CO_2 в присутствии CeO₂-катализаторов, модифицированных различными металлами: Fe, Co, Ni, Cu, Cr, V, Mn, Mo. Наибольшую активность проявлял катализатор Mo/CeO₂ (рис. 3), что связывают с увеличением количества кислородных вакансий вследствие сильного взаимодействия металл–носитель между Mo и CeO₂. Помимо увеличенного количества вакансий взаимодействие металл–носитель приводило к повышению стабильности вакансий. Это объясняется взаимодействием между активным O[•], образующимся в газовой фазе, и адсорбированным O на месте кислородной вакансии, что приводит к десорбции кислорода в виде молекул O₂ и восстановлению кислородных вакансий.

Предложен вероятный механизм диссоциации молекулы CO_2 в присутствии Ce-катализатора. На первой стадии молекула CO_2 активируется с образованием возбужденных частиц CO_2^+ , $\text{CO}_{2(\text{v})}^+$ (колебательное возбужденное состояние молекулы), радика-

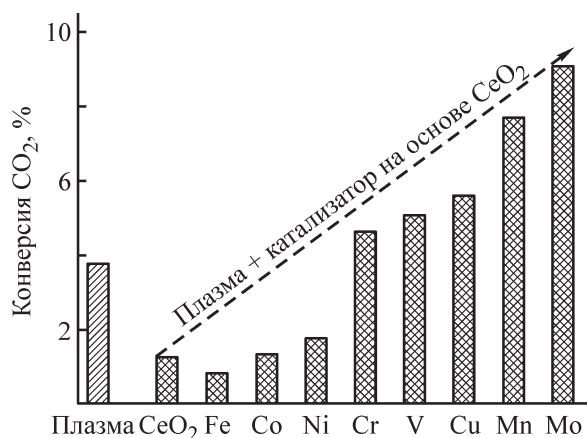


Рис. 3. Конверсия CO₂ в присутствии модифицированных CeO₂-катализаторов.*

лов CO[•] и O[•] (рис. 4). Затем возбужденные частицы CO₂ адсорбируются на кислородных вакансиях V_O со снижением их внутренней энергии. Далее происходит разрыв связи C=O и образуются частицы CO и O_{адс}. Эти частицы десорбируются с поверхности катализатора в виде молекул CO и O₂ (вследствие реакции O_{адс} с активными радикалами O[•] в газовой фазе). Кислородные вакансии восстанавливаются, что завершает каталитический цикл.

В работе [66] исследовали процесс разложения CO₂ в барьерном разряде в присутствии катализаторов TiO₂, Al₂O₃, CeO₂. Конверсия углекислого газа в присутствии CeO₂ была максимальной и составляла 10.6%. В присутствии инертного материала — стеклянных шаров конверсия составляла 7.9%, в отсутствие какого-либо загруженного материала данная характеристика снижалась до 6.3%.

Использование пористых металлических катализаторов — пенометаллов Fe, Al, Ti описано в работе [67]. Загрузка реактора таким материалом способствовала изменению характера разряда: от нитевидного к поверхностному разряду. Конверсия CO₂ составляла 45, 44 и 47%, а энергоэффективность — 6.9, 6.2, и 8.9% при использовании Fe, Al и Ti соответственно. Для сравнения конверсия CO₂ в реакторе без пенометаллических материалов составляла 21%, а энергоэффективность — 3.9%. Данные результаты были подтверждены расчетами методом функционала плотности. Указывается, что адсорбция молекулы CO₂ на поверхности пенометалла Ti характеризуется наименьшим активационным барьером среди исследованных катализаторов. Те же авторы в работе

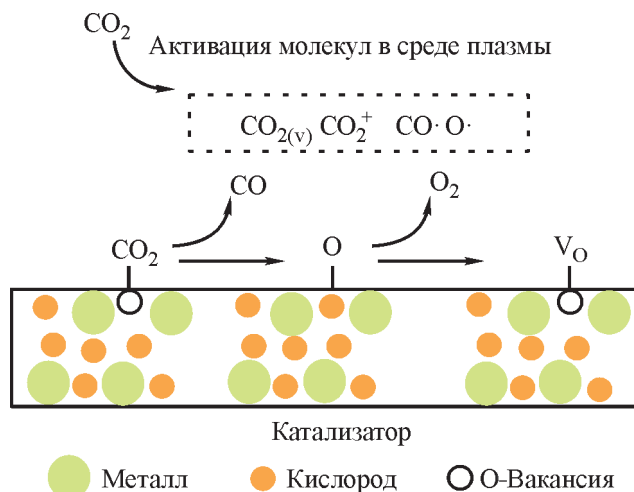


Рис. 4. Механизм диссоциации CO₂ в присутствии катализатора с кислородными вакансиями.

[68] сообщают об использовании пенометаллов Cu и Ni, в присутствии которых достигается увеличение конверсии CO₂ до 49%. Утверждается, что пенометаллы помимо генерации микрозарядов в плазме способствуют адсорбции радикалов O[•] на поверхности, вследствие чего равновесие смещается в сторону образования CO.

В присутствии гранул ZrO₂ конверсия углекислого газа составляет 49–52% в зависимости от размера частиц катализатора [69]. Авторы работы отмечают, что увеличение конверсии CO₂ в присутствии ZrO₂ может быть связано как с диэлектрическими свойствами катализатора, так и с морфологией частиц. Немаловажным фактором также является присутствие основных центров в катализаторе, что может способствовать лучшей хемосорбции CO₂ на поверхности катализатора и приводит к увеличенной конверсии CO₂ [70]. Влияние кислотно-основных свойств катализаторов CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂ на конверсию CO₂ также отмечено в работе [71]. В реакторе с катализатором CaO конверсия была наивысшей и достигала 42%. Утверждается, что конверсия CO₂ коррелировала с основностью катализаторов. В работе также утверждается, что высокая удельная площадь поверхности катализатора Al₂O₃ не влияет на конверсию CO₂. Более существенное влияние оказывает характер взаимодействия молекул CO₂ с катализатором. Подчеркивается, что CO₂ легче разлагается в случае хемосорбции на поверхности MgO и CaO, чем при физической адсорбции на поверхности Al₂O₃.

Основные оксиды (MgO, CaO, Mg-Al-гидроксиды) также были исследованы в качестве катализаторов разложения CO₂ в работе [72]. Наибольшую активность в

* Адаптировано из источника [65] с разрешения Royal Society of Chemistry (Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence).

разложении CO_2 в барьерном разряде проявил образец MgO . Указывается, что при увеличении подводимой мощности с 30 до 60 Вт конверсия CO_2 увеличилась с 14.9 до 23.6%, при этом энергоэффективность снизилась с 8.9 до 6.1%. Активность MgO связывают с характеристиками пористой структуры и наличием основных центров в образце, что способствует хемосорбции CO_2 на поверхности катализатора.

В работе [73] исследовали каталитический эффект TiO_2 и Al_2O_3 в смеси CO_2 и Ar в различных соотношениях. Наилучший результат достигался с использованием газовой смеси, содержащей 20% CO_2 , в присутствии катализатора TiO_2 (конверсия 30%, энергетическая эффективность 2.9%). При сравнении кинетики реакции в присутствии Al_2O_3 и TiO_2 выявлено, что скорость образования CO в обоих случаях примерно одинакова, однако скорость обратной реакции в $\sim 2\text{--}3$ раза ниже в случае TiO_2 . Авторы отмечают, что более высокие скорости обратной реакции с использованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и, как следствие, более низкие характеристики конверсии CO_2 по сравнению с TiO_2 можно объяснить значительно более высокой удельной площадью поверхности, что способствует протеканию побочной реакции между CO и O на поверхности катализатора.

В исследовании [74] в качестве катализаторов разложения CO_2 синтезировали нанесенные оксиды $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида металла 15 мас%. В присутствии $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ конверсия CO_2 увеличилась с 7.4 (при проведении процесса без катализатора) до 10.5%. Использование катализатора $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ привело к увеличению конверсии CO_2 в сравнении с образцом $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, что объясняется более основными свойствами образца $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Помимо традиционных катализаторов на основе оксидов металлов для плазменно-каталитического разложения CO_2 используют соединение $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (графитоподобный нитрид углерода), который может выступать в качестве носителя для катализаторов, а также используется в фотокатализе [75]. В работе [76] конверсия CO_2 в присутствии катализатора $\text{g-C}_3\text{N}_4$ увеличилась вдвое в сравнении с плазмохимическим процессом без катализатора (17% в условиях охлаждаемого реактора). В работе [77] исследовано разложение CO_2 в присутствии смешанных катализаторов $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ и $\text{ZnO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Отмечается, что наилучшие показатели конверсии достигаются в присутствии $\text{ZnO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ вследствие более основных свойств ZnO .

Эффективность плазменно-каталитического разложения CO_2 в реакторе с барьерным разрядом зави-

сит не только от состава катализатора, но также и от размера и формы частиц. Важную роль в процессе играет расстояние между электродами — разрядный промежуток. Уменьшение разрядного промежутка в реакторе со стационарным слоем катализатора может значительно увеличить конверсию CO_2 , однако приводит к снижению энергоэффективности [78]. Сравнительные характеристики процесса разложения CO_2 в барьерном разряде с использованием описанных катализаторов и диэлектриков приведены в таблице.

Плазменно-каталитическое разложение CO_2 в сверхвысокочастотном разряде

Сверхвысокочастотный разряд (СВЧ-разряд, также используется термин микроволновой разряд) широко используется для разложения CO_2 [39]. СВЧ-разряд генерируется электромагнитным излучением в диапазоне частот 915 МГц–2.45 ГГц [79, 80]. Важно отметить, что в отличие от генерации других типов плазмы для генерации СВЧ-разряда не требуется использование электродов. Отсутствие электродов является преимуществом, поскольку электроды при длительной работе подвергаются эрозии. Наиболее часто для диссоциации CO_2 используется плазма в генераторах с поверхностными волнами. Указанный разряд возникает при пропускании газа через кварцевую трубку, которая пересекает устройство, генерирующее поверхностные волны (сурфатрон) (рис. 5). Энергия поглощается плазмой при распространении электромагнитных волн вдоль границы между кварцевой трубкой и плазменным столбом. Эффективность

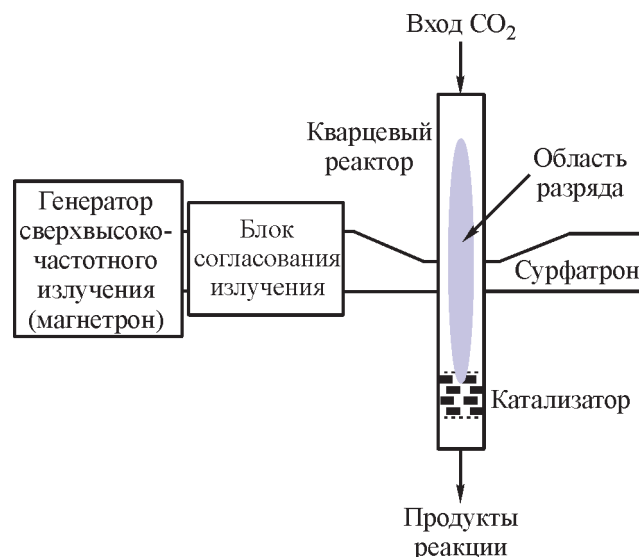


Рис. 5. Блок-схема плазменно-каталитической установки со сверхвысокочастотным разрядом.

Сравнение эффективности различных катализаторов и диэлектрических материалов в процессе разложения CO₂ в барьерном разряде

Катализатор/диэлектрик	Расход CO ₂ , мл·мин ⁻¹	Мощность, Вт	Энергетическая эффективность, %	Конверсия CO ₂ , %	Литературный источник
Ni/SiO ₂ + BaTiO ₃	50	105	—	23	[58]
BaTiO ₃	—	—	4.5	25	[60]
Al ₂ O ₃	40	35	—	16.5	[61]
CaTiO ₃	40	35	—	20.5	[61]
BaTiO ₃ + Ni/Al ₂ O ₃	30	40	4.1	26.3	[62]
BaTiO ₃ + Al ₂ O ₃	30	40	3.9	24.7	[62]
BaTiO ₃	30	40	3.5	22.6	[62]
ZrO ₂ -CeO ₂	20	50	2.4	64	[63]
γ-Al ₂ O ₃	40	15	10.2	18.3	[64]
5 мас%Fe-5 мас%Ce/γ-Al ₂ O ₃	40	15	13.6	24.5	[64]
10 мас%Fe/γ-Al ₂ O ₃	40	15	7.4	13.3	[64]
7 мас%Fe-3 мас%Ce/γ-Al ₂ O ₃	40	15	6.7	12.1	[64]
3 мас%Fe-7 мас%Ce/γ-Al ₂ O ₃	40	15	5.3	9.5	[64]
10 мас%Ce/γ-Al ₂ O ₃	40	15	15.7	28.2	[64]
Mo/CeO ₂	40	13.5	14.3	23.2	[65]
CeO ₂	20	1.6	—	10.6	[66]
TiO ₂	20	2.2	—	8.2	[66]
γ-Al ₂ O ₃	20	1.9	—	9.1	[66]
Пенометалл Ti	20	110	8.9	47	[67]
Пенометалл Fe	20	110	6.9	45	[67]
Пенометалл Al	20	110	6.2	44	[67]
Пенометалл Cu	20	55	3.4	49.2	[68]
Пенометалл Ni	20	55	3.2	48.6	[68]
ZrO ₂	20	55	4	52.1	[69]
CaO	19.8	25	5.7	41.9	[71]
TiO ₂	43.7	60	4	16	[72]
MgO	43.7	60	6.1	24	[72]
Mg-Al-LDH	43.7	60	5.8	20	[72]
CaO	43.7	60	4.8	19	[72]
TiO ₂	—	—	2.9	30	[73]
NiO/Al ₂ O ₃	30	2.2	—	10.5	[74]
CuO/Al ₂ O ₃	30	2.2	—	15.7	[74]
CuO/CeAl	30	2.2	—	13.5	[74]
g-C ₃ N ₄	—	40	—	17	[76]
5мас% ZnO/g-C ₃ N ₄	30	2.4	—	12	[77]

Примечание. «—» — нет данных.

СВЧ-разряда в процессе диссоциации CO₂ значительно зависит от давления: при низком давлении (10 мТорр), энергоэффективность процесса повыша-

ется до 90% [81]. Утверждается, что при плазмохимическом разложении CO₂ СВЧ-разряд характеризуется наибольшей энергетической эффективностью [33, 82].

Введение катализатора может повышать эффективность разложения CO_2 в СВЧ-разряде. Катализатор в реакторе СВЧ-разряда предпочтительно располагать в области послесвечения разряда (в отличие от конструкции реактора с барьерным разрядом), поскольку высокая температура в зоне плазмы может негативно влиять на структуру катализатора: приводить к дезактивации активных центров, а также повышать степень образования углерода [83].

В исследовании [84] разложение CO_2 в СВЧ-разряде проводили в присутствии катализатора NiO/TiO_2 . Показано, что предварительная обработка Ag -плазмой приводит к образованию кислородных вакансий в TiO_2 . При использовании $\text{NiO}/\text{TiO}_2(\text{Ar})$ значительно повышаются как конверсия CO_2 (с 23 до 42%), так и энергоэффективность процесса (с 9.6 до 17.2%). Это объясняется образованием кислородных вакансий на поверхности катализатора. Молекулы CO_2 адсорбируются на кислородных вакансиях CeO_2 с последующим разрывом связи $\text{C}=\text{O}$ и отщеплением молекулы CO . Те же авторы в работе [85] исследовали влияние способов предобработки катализатора NiO/TiO_2 на конверсию CO_2 и энергоэффективность в непрерывном СВЧ-разряде. Отмечается, что по сравнению с традиционным прокаливанием на воздухе или в аргоне плазменная обработка в атмосфере Ag приводит к более высокой плотности кислородных вакансий и равномерному распределению NiO на поверхности TiO_2 . Кислородные вакансии стабилизируются ионами Ni^{2+} в решетке анатаза.

Пример негативного эффекта при введении наполнителя в плазмохимический реактор в реакции разложения CO_2 проиллюстрирован в [86]. В реактор с СВЧ-разрядом помещали монолитные материалы Rh/TiO_2 , в присутствии которых эффективность диссоциации CO_2 снижается. Указывается, что монолитная структура материалов сужает выходящий газовый поток, что приводит к повышению давления и снижает эффективность процесса. Отмечается также, что композиция Rh/TiO_2 ускоряет обратную реакцию (образование CO_2 из CO и O_2), что приводит к увеличению количества CO_2 , выходящего из реактора.

Плазменно-каталитическое разложение CO_2 в дуговом разряде

Скользкий дуговой разряд образуется при протекании электрического тока в сильном электрическом поле в малом разрядном промежутке между двумя электродами [4]. Название этого типа разряда объясняется движением электрической дуги вдоль электрода под воздействием потока газа. Сила то-

ка при возбуждении разряда может варьироваться от нескольких ампер до нескольких сотен ампер. Установка состоит из двух наклонных или полубабаных электродов, расходящихся вертикально. В основании электродов дуга является термической, затем, по мере перемещения дуги, приобретает неравновесные характеристики (рис. 6). Ввод газа осуществляется в месте, где разрядный промежуток минимален. В скользящем дуговом разряде различают три фазы существования дуги: фаза газового пробоя (высокое напряжение создает разряд), фаза равновесного нагрева (разряд достигает более высокой температуры) и нетермическая плазменная стадия, образующаяся при движении дуги вверх на больших расстояниях между электродами.

Сообщается, что реактор со скользящим дуговым разрядом позволяет осуществлять разложение CO_2 с высокой энергоэффективностью [87] вследствие большой разницы температур между дугой и входящим газом. В работе [88] исследовано влияние образца TiO_2 , размещенного вне зоны разряда, на конверсию CO_2 и энергоэффективность. Сообщается, что конверсия CO_2 в присутствии катализатора повышается с 4.8 до 10.8%, а энергоэффективность — с 5.4 до 12.6%. Авторы объясняют каталитический эффект TiO_2 наличием кислородных вакансий на поверхности катализатора (аналогичный эффект в СВЧ-разряде описывается в работах [81, 82]). В дуговом разряде конверсия CO_2 снижается при более высоких скоростях потока вследствие уменьшения

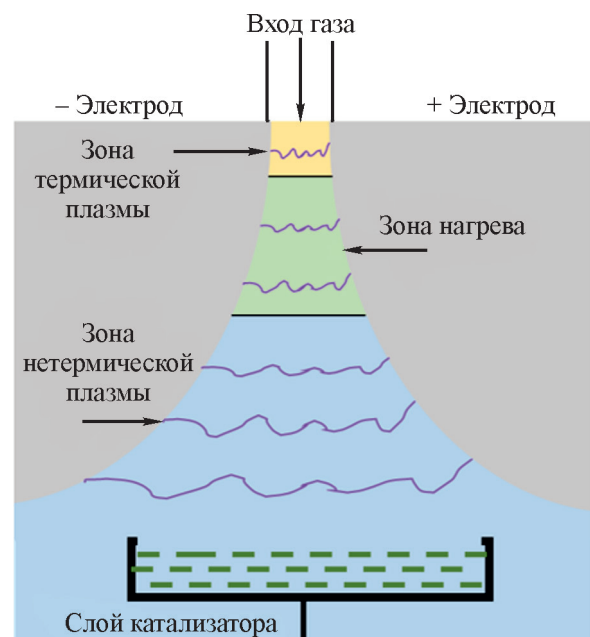


Рис. 6. Схема реактора со скользящим дуговым разрядом.

времени контакта газа с катализатором. Указывается, что размещение катализатора на большом расстоянии от разряда (15–20 мм) нецелесообразно. Поскольку катализаторы обычно размещают ниже по потоку, что соответствует нетермической области дугового разряда, предполагают, что каталитический эффект является в основном результатом взаимодействия катализатора с высокоэнергетическими электронами плазмы.

Факторы, обуславливающие каталитическую активность в процессе разложения CO_2

Проанализированные источники позволяют выделить ключевые факторы, способствующие повышению конверсии углекислого газа в условиях плазменного катализа. Одним из важных факторов является наличие в кристаллической решетке оксида металла дефектов, обуславливающих появление кислородных вакансий (CeO_2 , TiO_2 , ZnO и др.). Кислородные вакансии способствуют адсорбции молекул CO_2 . Высокоэнергетические электроны плазмы, взаимодействуя с молекулами CO_2 , способствуют диссоциации последних на CO и O . Впоследствии молекула CO десорбируется с поверхности катализатора. Регенерация кислородной вакансии осуществляется за счет рекомбинации мостикового атома кислорода на поверхности катализатора с атомом кислорода в газовой фазе. Таким образом поддерживается равновесие активных центров катализатора [89]. Существенными являются и иные свойства катализатора, определяющие эффективность разложения CO_2 : структурные, кислотно-основные свойства и иные физико-химические характеристики катализатора. Удельная площадь поверхности катализатора незначительно влияет на эффективность разложения CO_2 в разряде: более важными факторами, определяющими конверсию CO_2 , являются кислотно-основные свойства катализатора. В случае носителя катализатора, обладающего кислотными свойствами, CO_2 физически адсорбируется на активных центрах катализатора, в то время как при использовании материала с основными свойствами молекула диоксида углерода хемосорбируется с образованием карбонатных частиц. Отмечается, что к наиболее высокой конверсии приводит хемосорбция CO_2 на поверхности катализаторов с основными свойствами.

Заключение

В работе проанализированы закономерности плазменно-каталитического взаимодействия в процессе

разложения CO_2 в различных конфигурациях разрядов: барьерном разряде, СВЧ-разряде и скользящем дуговом разряде. Большинство опубликованных работ, касающихся данной тематики, описывают разложение CO_2 в реакторе с барьерным разрядом, что обусловлено относительной простотой конструкции реактора. Для повышения конверсии CO_2 в барьерном разряде пространство между электродами заполняют диэлектрическими материалами и катализаторами. Роль диэлектрического материала заключается в увеличении плотности электрического поля и создании микроразрядов в точках контакта гранул или сфер диэлектрика. Повышение плотности электрического поля способствует увеличению конверсии CO_2 в результате бомбардировки молекул высокоэнергетическими электронами. В качестве диэлектриков используют вещества с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 100\text{--}10\,000$): ZrO_2 , CaTiO_3 , BaTiO_3 . При помещении каталитического материала (CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO и др.) в область разряда происходит как изменение физических характеристик плазмы, обусловленное возникновением микроразрядов в местах контакта гранул, так и каталитические эффекты, обусловленные адсорбцией CO_2 на поверхности катализатора. Одними из важных свойств катализатора, обеспечивающих высокую конверсию CO_2 , являются кислотно-основные свойства образца. Наличие основных центров в катализаторе приводит к эффективной хемосорбции CO_2 и последующему его разложению. Еще одним фактором, способствующим адсорбции CO_2 на поверхности катализатора и повышению конверсии CO_2 в плазменно-каталитической системе, является наличие кислородных вакансий в структуре катализатора (CeO_2 , TiO_2 и другие соединения).

Плазменно-каталитическое разложение CO_2 в СВЧ-разряде и дуговом разряде описано в работах не столь подробно по сравнению с реакцией в барьерном разряде. Причиной этому могут быть сложность конструкции таких систем, а также высокая температура в области разряда ($\sim 3000\text{ K}$), что приводит к необходимости располагать катализатор вне зоны плазмы.

Сочетание плазменных и каталитических технологий в процессе разложения CO_2 перспективно с точки зрения увеличения конверсии CO_2 и энергоэффективности процесса, поэтому актуальным остается разработка новых каталитических систем и исследование их активности.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Ю. А. Лебедеву за помощь при подготовке публикации.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. О. В. Голубев заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Голубев Олег Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8558-3094>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] *Yaashikaa P. R., Senthil Kumar P., Varjanic S. J., Saravanan A.* A review on photochemical, biochemical and electrochemical transformation of CO₂ into value-added products // *J. CO₂ Util.* 2019. V. 33. P. 131–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.017>
- [2] *Roy S. C., Varghese O. K., Paulose M., Grimes C. A.* Toward solar fuels: Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons // *ACS Nano.* 2010. V. 4. N 3. P. 1259–1278. <https://doi.org/10.1021/nn9015423>
- [3] *Erdogan A., Orhan O. Y.* CO₂ utilization: Developments in conversion processes // *Petroleum.* 2017. V. 3. N 1. P. 109–126. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003>
- [4] *Carreon M. L.* Plasma catalysis: A brief tutorial // *Plasma Res. Express.* 2019. V. 1. ID 043001. <https://doi.org/10.1088/2516-1067/ab5a30>
- [5] *Holzer F., Roland U., Kopinke F.-D.* Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds: Part 1. Accessibility of the intra-particle volume // *Appl. Catal. B.* 2002. V. 38. N 3. P. 163–181. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00040-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00040-1)
- [6] *Hossain Md. M., Mok Y. S., Nguyen V. T., Sosiawati T., Lee B., Kim Y. J., Lee J. H., Heo I.* Plasma-catalytic oxidation of volatile organic compounds with honeycomb catalyst for industrial application // *Chem. Eng. Res. Des.* 2022. V. 177. P. 406–417. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.010>
- [7] *Liu S., Zhou J., Liu W., Zhang T.* Removal of toluene in air by a non-thermal plasma-catalytic reactor using MnO_x/ZSM-5 // *Catal. Lett.* 2022. V. 152. N 1. P. 239–253. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03629-1>
- [8] *Бубнов А. Г., Бурова Е. Ю. (Квиткова Е. Ю.), Гриневич В. И., Кувькин Н. А.* Плазменно-каталитическая деструкция фенолов // *ЖПХ.* 2005. Т. 78. № 7. С. 1127–1129 [*Bubnov A. G., Burova E. Yu., Grinevich V. I., Kuvykin N. A.* Combined plasma-induced and catalytic decomposition of phenols // *Russ. J. Appl. Chem.* 2005. V. 78. P. 1106–1109. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0459-9>].
- [9] *Bubnov A. G., Burova E. Yu., Grinevich V. I., Rybkin V. V., Kim J.-K., Choi H.-S.* Plasma-catalytic decomposition of phenols in atmospheric pressure dielectric barrier discharge // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2006. V. 26. P. 19–30. <https://doi.org/10.1007/s11090-005-8722-7>
- [10] *Bobkova E. S., Grinevich V. I., Ivantsova N. A.* Influence of various solid catalysts on the destruction kinetics of sodium lauryl sulfate in aqueous solutions by DBD // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012. V 32. N 4. P. 703–714. <https://doi.org/10.1007/s11090-012-9373-0>
- [11] *Kim H. H., Takashima K., Katsura S., Mizuno A.* Low-temperature NO_x reduction processes using combined systems of pulsed corona discharge and catalysts // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. V. 34. N 4. P. 604–613. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/4/322>
- [12] *Bröer S., Hammer T.* Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a V₂O₅–WO₃/TiO₂ catalyst // *Appl. Catal. B.* 2000. V. 28. N 2. P. 101–111. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00166-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00166-1)
- [13] *Wang Z., Kuang H., Zhang J., Chu L., Ji Y.* Nitrogen oxide removal by non-thermal plasma for marine diesel engines // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 5402–5416. <https://doi.org/10.1039/C8RA09217F>
- [14] *Гущин П. А., Иванов Е. В., Винокуров В. А.* Плазменно-каталитическая углекислотная конверсия метана в синтез-газ // *Технологии нефти и газа.* 2008. Т. 59. № 6. С. 16–20.
- [15] *Tu X., Whitehead J. C.* Plasma dry reforming of methane in an atmospheric pressure AC gliding arc discharge: Co-generation of syngas and carbon nanomaterials // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. N 18. P. 9658–9669. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.073>
- [16] *Tu X., Whitehead J. C.* Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: Understanding the synergistic effect at low temperature // *Appl. Catal. B.* 2012. V. 125. P. 439–448. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.006>
- [17] *Diao Y., Zhang X., Liu Y., Chen B., Wu G., Shi C.* Plasma-assisted dry reforming of methane over Mo₂C–Ni/Al₂O₃ catalysts: Effects of β-Mo₂C promoter // *Appl. Catal. B.* 2022. V. 301. ID 120779. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120779>
- [18] *Lin S.-S., Li P.-R., Jiang H.-B., Diao J.-F., Xu Z.-N., Guo G.-C.* Plasma promotes dry reforming reaction

- of CH₄ and CO₂ at room temperature with highly dispersed NiO/ γ -Al₂O₃ catalyst // *Catalysts*. 2021. V. 11. N 12. ID 1433.
<https://doi.org/10.3390/catal11121433>
- [19] Kim S. S., Jorat M., Voecks G., Kuthi A., Surampudi S., Kent R. L. Hydrogen from steam methane reforming by catalytic nonthermal plasma using a dielectric barrier discharge reactor // *AIChE J.* 2020. V. 66. ID 16880. <https://doi.org/10.1002/aic.16880>
- [20] King B., Patel D., Chen J. Z., Drapanauskaite D., Handler R., Nozaki T., Baltrusaitis J. Comprehensive process and environmental impact analysis of integrated DBD plasma steam methane reforming // *Fuel*. 2021. V. 304. ID 121328.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121328>
- [21] Zhu X., Liu X., Lian H.-Y., Liu J.-L., Li X.-S. Plasma catalytic steam methane reforming for distributed hydrogen production // *Catal. Today*. 2019. V. 337. P. 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.015>
- [22] Nozaki T., Hiroyuki T., Fukui W., Okazaki K. Kinetic analysis of the catalyst and nonthermal plasma hybrid reaction for methane steam reforming // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. P. 2525–2530.
<https://doi.org/10.1021/ef070117+>
- [23] Gao X., Liang J., Wu L., Wu L., Kawi S. Dielectric barrier discharge plasma-assisted catalytic CO₂ hydrogenation: Synergy of catalyst and plasma // *Catalysts*. 2022. V. 12. N 1. ID 66.
<https://doi.org/10.3390/catal12010066>
- [24] Iwamoto M., Akiyama M., Aihara K., Deguchi T. Ammonia synthesis on wool-like Au, Pt, Pd, Ag, or Cu electrode catalysts in nonthermal atmospheric-pressure plasma of N₂ and H₂ // *ACS Catal.* 2017. V. 7. N 10. P. 6924–6929.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01624>
- [25] Gorky F., Lucero J. M., Crawford J. M., Blake B., Carreon M. A., Carreon M. L. Plasma-induced catalytic conversion of nitrogen and hydrogen to ammonia over zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-67 // *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2021. V. 13. N 18. P. 21338–21348.
<https://doi.org/10.1021/acscami.1c03115>
- [26] Liu T.-W., Gorky F., Carreon M. L., Gómez-Gualdrón D. A. Energetics of reaction pathways enabled by N and H radicals during catalytic, plasma-assisted NH₃ synthesis // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022. V. 10. N 6. P. 2034–2051.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05660>
- [27] Чистяков А. В., Константинов Г. И., Цодиков М. В., Максимов А. Л. Скоростное превращение метана в водород на поверхности углеродного адсорбента, стимулированное микроволновым излучением // *Докл. РАН. Химия, науки о материалах*. 2021. Т. 498. № 1. С. 64–68.
<https://doi.org/10.31857/S2686953521030031>
- [Chistyakov A. V., Konstantinov G. I., Tsodikov M. V., Maximov A. L. Rapid conversion of methane to hydrogen stimulated by microwave irradiation on the surface of a carbon adsorbent // *Dokl. Phys. Chem.* 2021. V. 498. N 1. P. 49–53.
<https://doi.org/10.1134/S0012501621390019>].
- [28] Цодиков М. В., Чистяков А. В., Константинов Г. И., Николаев С. А., Борисов Р. С., Левин И. С., Максимов Ю. В., Гехман А. Е. Стимулированное микроволновым излучением превращение смеси гудрона и лигнина в углеводороды в плазменно-каталитическом режиме // *ЖПХ*. 2021. Т. 94. № 10–11. С. 1336–1348.
<https://doi.org/10.31857/S004446182110008X>
- [Tsodikov M. V., Chistyakov A. V., Konstantinov G. I., Nikolaev S. A., Borisov R. S., Levin I. C., Maksimov Yu. V., Gekhman A. E. Microwave-stimulated conversion of a tar/lignin blend into hydrocarbons in a plasma-catalytic mode // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. P. 1513–1524.
<https://doi.org/10.1134/S1070427221110069>].
- [29] Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S. Review on methanation — From fundamentals to current projects // *Fuel*. 2016. V. 166. P. 276–296.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>
- [30] Artz J., Müller T. E., Thenert K. Sustainable conversion of carbon dioxide: An integrated review of catalysis and life cycle assessment // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 434–504.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00435>
- [31] Godin J., Liu W., Ren S., Xu C. C. Advances in recovery and utilization of carbon dioxide: A brief review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 105644.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105644>
- [32] Ronda-Lloret M., Wang Y., Oulego P., Rothenberg G., Tu X., Shiju N. R. CO₂ hydrogenation at atmospheric pressure and low temperature using plasma-enhanced catalysis over supported cobalt oxide catalysts // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. V. 8. N 47. P. 17397–17407.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05565>
- [33] George A., Shen B., Craven M., Wang Y., Kang D., Wu C., Tu X. A Review of non-thermal plasma technology: A novel solution for CO₂ conversion and utilization // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2021. V. 135. ID 109702.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109702>
- [34] Mehta P., Barboun P., Go D. B., Hicks J. C., Schneider W. F. Catalysis enabled by plasma activation of strong chemical bonds: A review // *ACS Energy Lett.* 2019. V. 4. P. 1115–1133.
<https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b00263>
- [35] Wang L., Yi Y., Wu C., Guo H., Tu X. One-step reforming of CO₂ and CH₄ into high-value liquid chemicals and fuels at room temperature by plasma-

- driven catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. N 44. P. 13679–13683.
<https://doi.org/10.1002/anie.201707131>
- [36] *Mei D., Tu X.* Conversion of CO₂ in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor: Effects of plasma processing parameters and reactor design // *J. CO₂ Util.* 2017. V. 19. P. 68–78.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.02.015>
- [37] *Paulussen S., Verheyde B., Tu X., De Bie C., Martens T., Petrovic D., Bogaerts A., Sels B.* Conversion of carbon dioxide to value-added chemicals in atmospheric pressure dielectric barrier discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2010. V. 19. ID 034015.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/19/3/034015>
- [38] *Matsumoto H., Tanabe S., Okitsu K., Hayashi Y., Suib S. L.* Profiles of carbon dioxide decomposition in a dielectric-barrier discharge-plasma system // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1999. V. 72. N 11. P. 2567–2571.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.72.2567>
- [39] *Лебедев Ю. А., Шахатов В. А.* Разложение углекислого газа в СВЧ-разрядах // *ЖПХ.* 2022. Т. 95. № 1. С. 39–59.
<https://doi.org/10.31857/S0044461822010017>
[Lebedev Y. A., Shakhatov V. A. Decomposition of carbon dioxide in microwave discharges (an analytical review) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. N 1. P. 1–20. <http://doi.org/10.1134/S1070427222010018>].
- [40] *Mitsingas C., Rajasegar R., Hammack S., Do H.* High energy efficiency plasma conversion of CO₂ at atmospheric pressure using a direct-coupled microwave plasma system // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2016. V. 44. N 4. P. 651–656.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2016.2531641>
- [41] *Berthelot A., Bogaerts A.* Modeling of CO₂ splitting in a microwave plasma: How to improve the conversion and energy efficiency // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. N 15. 8236–8251.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12840>
- [42] *Li L., Zhang H., Li X., Kong X., Xu R., Tay K., Tu X.* Plasma-assisted CO₂ conversion in a gliding arc discharge: Improving performance by optimizing the reactor design // *J. CO₂ Util.* 2019. V. 29. P. 296–303.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.019>
- [43] *Zhang H., Li L., Li X., Wang W., Yan J., Tu X.* Warm plasma activation of CO₂ in a rotating gliding arc discharge reactor // *J. CO₂ Util.* 2018. V. 27. P. 472–479. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.08.020>
- [44] *Фортвов В. Е.* Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Тематический том VIII-1. Химия низкотемпературной плазмы. М: Янус-К, 2005. С. 4–35.
- [45] *Kim H. H., Teramoto Y., Ogata A., Takagi H., Nanba T.* Plasma catalysis for environmental treatment and energy applications // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016. V. 36. P. 45–72.
<https://doi.org/10.1007/s11090-015-9652-7>
- [46] *Chen H. L., Lee H. M., Chen S. H., Chao Y., Chang M. B.* Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production — Interaction, integration, and prospects // *Appl. Catal. B.* 2008. V. 85. N 1–2. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.021>
- [47] *Chung W.-C., Chang M.-B.* Review of catalysis and plasma performance on dry reforming of CH₄ and possible synergistic effects // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016. V. 62. P. 13–31.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.007>
- [48] *Kim H. H., Teramoto Y., Sano T., Negishi N., Ogata A.* Effects of Si/Al ratio on the interaction of nonthermal plasma and Ag/HY catalysts // *Appl. Catal. B.* 2015. V. 166–167. P. 9–17.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.008>
- [49] *Tu X., Gallon H. J., Whitehead J. C.* Plasma-assisted reduction of a NiO/Al₂O₃ catalyst in atmospheric pressure H₂/Ar dielectric barrier discharge // *Catal. Today.* 2013. V. 211. P. 120–125.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.024>
- [50] *Wu Y.-W., Chung W.-C., Chang M.-B.* Modification of Ni/γ-Al₂O₃ catalyst with plasma for steam reforming of ethanol to generate hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. N 25. P. 8071–8080.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.053>
- [51] *Bogaerts A., Zhang Q.-Z., Zhang Y.-R., Van Laer K., Wang W.* Burning questions of plasma catalysis: Answers by modeling // *Catal. Today.* 2019. V. 337. P. 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.077>
- [52] *Fridman A.* *Plasma Chemistry.* Cambridge: Cambridge University Press, 2008. P. 268.
- [53] *Snoeckx R., Bogaerts A.* Plasma technology — a novel solution for CO₂ conversion? // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 5805–5863.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00066E>
- [54] *Scapinello M., Delikonstantis E., Stefanidis G. D.* The panorama of plasma-assisted non-oxidative methane reforming // *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2017. V. 117. P. 120–140.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.03.024>
- [55] *Kogelschatz U.* Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2003. V. 23. N 1. P. 1–46. <https://doi.org/10.1023/A:1022470901385>
- [56] *Fridman A., Chirokov A., Gutsol A.* Non-thermal atmospheric pressure discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. N 2. R1.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/2/R01>
- [57] *Лебедев Ю. А., Шахатов В. А.* Разложение CO₂ в барьерном разряде атмосферного давления (аналитический обзор) // *Успехи прикл. физики.* 2022. Т. 10. № 2. С. 109–131. <https://doi.org/10.51368/2307-4469-2022-10-2-109-131>
- [58] *Zhang K., Zhang G., Liu X., Phan A. N., Luo K.* A Study on CO₂ decomposition to CO and O₂ by

- the combination of catalysis and dielectric-barrier discharges at low temperatures and ambient pressure // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. N 12. P. 3204–3216. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04570>
- [59] Xu S., Whitehead C. J., Martin P. A. CO₂ conversion in a non-thermal, barium titanate packed bed plasma reactor: The effect of dilution by Ar and N₂ // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 327. P. 764–773. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.090>
- [60] Michielsens I., Uytendhouwen Y., Pype J., Michielsens B., Mertens J., Reniers F., Meynen V., Bogaerts A. CO₂ dissociation in a packed bed DBD reactor: First steps towards a better understanding of plasma catalysis // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 326. P. 477–488. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.177>
- [61] Yu Q., Kong M., Liu T., Fei J., Zheng X. Characteristics of the decomposition of CO₂ in a dielectric packed-bed plasma reactor // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012. V. 32. P. 153–163. <https://doi.org/10.1007/s11090-011-9335-y>
- [62] Mei D., Tu X. Atmospheric pressure non-thermal plasma activation of CO₂ in a packed-bed dielectric barrier discharge reactor // *ChemPhysChem.* 2017. V. 18. P. 3253–3259. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700752>
- [63] Li J., Zhu S., Lu K., Ma C., Yang D., Yu F. CO₂ conversion in a coaxial dielectric barrier discharge plasma reactor in the presence of mixed ZrO₂–CeO₂ // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 104654. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104654>
- [64] Ashford B., Wang Y., Poh C.-K., Chen L., Tu X. Plasma-catalytic conversion of CO₂ to CO over binary metal oxide catalysts at low temperatures // *Appl. Catal. B.* 2020. V. 276. ID 119110. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119110>
- [65] Wang L., Du X., Yi Y., Wang H., Gul M., Zhu Y., Tu X. Plasma-enhanced direct conversion of CO₂ to CO over oxygen-deficient Mo-doped CeO₂ // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 14801–14804. <https://doi.org/10.1039/D0CC06514E>
- [66] Ray D., Subrahmanyam Ch. CO₂ decomposition in a packed DBD plasma reactor: Influence of packing materials // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 39492–37499. <https://doi.org/10.1039/C5RA27085E>
- [67] Li J., Zhai X., Ma C., Zhu S., Yu F., Dai B., Ge G., Yang D. DBD plasma combined with different foam metal electrodes for CO₂ decomposition: Experimental results and DFT validations // *Nanomaterials.* 2019. V. 9. ID 1595. <https://doi.org/10.3390/nano9111595>
- [68] Zhu S., Zhou A., Yu F., Dai B., Ma C. Enhanced CO₂ decomposition via metallic foamed electrode packed in self-cooling DBD plasma device // *Plasma Sci. Technol.* 2019. V. 21. ID 085504. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/ab15e5>
- [69] Zhou A., Chen D., Ma C., Yu F., Dai B. DBD Plasma-ZrO₂ catalytic decomposition of CO₂ at low temperatures // *Catalysts.* 2018. V. 8. ID 256. <https://doi.org/10.3390/catal8070256>
- [70] Mei D., He Y., Liu S., Yan J., Tu X. Optimization of CO₂ conversion in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor using design of experiments // *Plasma Process. Polym.* 2016. V. 13. P. 544–556. <https://doi.org/10.1002/ppap.201500159>
- [71] Duan X., Hu Z., Li Y., Wang B. Effect of dielectric packing materials on the decomposition of carbon dioxide using DBD microplasma reactor // *AIChE J.* 2015. V. 61. N 3. P. 898–903. <https://doi.org/10.1002/aic.14682>
- [72] Wang B., Li X., Wang X., Zhang B. Effect of filling materials on CO₂ conversion with a dielectric barrier discharge reactor // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 106370. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106370>
- [73] Banerjee A. M., Billinger J., Nordheden K. J., Peeters F. J. J. Conversion of CO₂ in a packed-bed dielectric barrier discharge reactor // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2018. V. 36. ID 04F403. <https://doi.org/10.1116/1.5024400>
- [74] Ray D., Chawdhury P., Bhargavi K. V. S. S., Thatikonda S., Lingaiah N., Subrahmanyam Ch. Ni and Cu oxide supported γ -Al₂O₃ packed DBD plasma reactor for CO₂ activation // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 44. P. 101400. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101400>
- [75] Inagaki M., Tsumura T., Kinumoto T., Toyoda M. Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials // *Carbon.* 2019. V. 141. P. 580–607. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.082>
- [76] Lu N., Sun D., Zhang C., Jiang N., Shang K., Bao X., Li J., Wu Y. CO₂ conversion in non-thermal plasma and plasma/g-C₃N₄ catalyst hybrid processes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. ID 094001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaa919>
- [77] Ray D., Chawdhury P., Subrahmanyam Ch. A facile method to decompose CO₂ using a g-C₃N₄-assisted DBD plasma reactor // *Environ. Res.* 2020. V. 183. N 8. ID 109286. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109286>
- [78] Uytendhouwen Y., Van Alphen S., Michielsens I., Meynen V., Cool P., Bogaerts A. A packed-bed DBD micro plasma reactor for CO₂ dissociation: Does size matter? // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 348. P. 557–568. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.210>
- [79] Lebedev Yu. A. Microwave discharges at low pressures and peculiarities of the processes in strongly nonuniform plasma // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V. 24. N 5. ID 053001. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/5/053001>
- [80] Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., Van der Mullen J. Gas discharge plasmas and their applications (review)

- // Spectrochim. Acta. Part B. 2002. V. 57. P. 609–658.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00406-2)
- [81] *Shah Y. T., Verma J., Katti S. S.* Plasma activated catalysis for carbon dioxide dissociation: A review // *J. Indian Chem. Soc.* 2021. V. 98. ID 100152.
<https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100152>
- [82] *Koz'ak T., Bogaerts A.* Evaluation of the energy efficiency of CO₂ conversion in microwave discharges using a reaction kinetics model // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V. 24. ID 015024.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/1/015024>
- [83] *Ong M. Y., Nomanbhay S., Kusumo F., Show P. L.* Application of microwave plasma technology to convert carbon dioxide (CO₂) into high value products: A review // *J. Cleaner Prod.* 2022. V. 336. ID 130447.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130447>
- [84] *Chen G., Georgieva V., Godfroid T., Snyders R., Delplancke-Ogletree M.-P.* Plasma assisted catalytic decomposition of CO₂ // *Appl. Catal. B.* 2016. V. 190. P. 115–124.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.009>
- [85] *Chen G., Britun N., Godfroid T., Georgieva V., Snyders R., Delplancke-Ogletree M.-P.* An overview on CO₂ conversion in a microwave discharge: The role of plasma-catalysis // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. ID 084001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5616>
- [86] *Spencer L. F., Gallimore A. D.* CO₂ dissociation in an atmospheric pressure plasma/catalyst system: A study of efficiency // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2013. V. 22. ID 015019.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/22/1/015019>
- [87] *Nunnally T., Gutsol K., Rabinovich A., Fridman A., Gutsol A., Kemoun A.* Dissociation of CO₂ in a low current gliding arc plasmatron // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. ID 274009.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/27/274009>
- [88] *Zhang H., Li L., Xu R., Huang J., Wang N., Li X., Tu X.* Plasma-enhanced catalytic activation of CO₂ in a modified gliding arc reactor // *Waste Dispos. Sustain. Energy.* 2020. V. 2. P. 139–150.
<https://doi.org/10.1007/s42768-020-00034-z>
- [89] *Chen G., Wang L., Godfroid T., Snyders R.* Progress in plasma-assisted catalysis for carbon dioxide reduction in plasma chemistry and gas conversion. London: IntechOpen, 2018. 17 p.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.80798>
-

КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ И КАРБОАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ: ИСТОРИЯ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ (обзор)

© Б. Г. Соколов¹, В. В. Норин², Е. А. Сидельникова², А. В. Камешков³,
Е. В. Сладковская⁴, В. П. Боярский⁵

¹ ООО «Оксохимнефть»,
192236, г. Санкт-Петербург, ул. Софийская, д. 17, лит. А, офис 324

² ООО «ИХТЦ»,
634050, г. Томск, ул. Беленца, д. 9/1, офис 251

³ ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»,
187110, Ленинградская обл., Киришский р-н, г. Кириши, шоссе Энтузиастов, д. 1

⁴ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

E-mail: oxochim@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 марта 2022 г.

После доработки 30 мая 2022 г.

Принята к публикации 24 июня 2022 г.

Приведен обзор развития процесса синтеза кобальтовых катализаторов в реакциях гидроформилирования и карбоалкоксилирования, объединяемых в статье общим термином «оксосинтез». Рассмотрены теоретические основы классического синтеза карбониллов кобальта, основные направления современного развития оксосинтеза. Значительное внимание уделено катализаторам реакции карбоалкоксилирования, созданным на основе карбонильных комплексов кобальта. Проанализировано применение азотистых оснований в качестве промоторов катализаторов карбоалкоксилирования этилена и использование карбониллов кобальта на неорганической подложке. Описан альтернативный гетерогенному катализу подход к решению проблемы рецикла катализаторов оксосинтеза — терморегулируемый межфазный кобальтовый катализ.

Ключевые слова: катализаторы; гидроформилирование; карбоалкоксилирование; карбонилы кобальта; азотистые основания; подложка; межфазный катализ

DOI: 10.31857/S0044461822050024, EDN: DIDQDU

Введение

Развитие оксосинтеза (промышленного получения кислородсодержащих соединений карбонилированием алкенов) началось в 1938 г., когда немецкий химик

O. Roelen получил патент на гидроформилирование алкенов синтез-газом, катализируемое кобальтом на кизельгуре [1]. Хотя формально катализатор являлся гетерогенным, исследователи определили, что в условиях реакции при давлении синтез-газа более 100 атм

и повышенной температуре кобальт образует растворимые карбонильные комплексы, которые и катализуют реакцию. Уже в 1953 г. появилось краткое сообщение I. Wender, H. Sternberg, M. Orchin [2], которое подтвердило первоначальный постулат O. Roelen об участии $\text{HCo}(\text{CO})_4$ в каталитическом цикле. Поэтому O. Roelen (наряду с W. Reppe, который тогда же разработал технологию никель-катализируемого гидроксид- и алкоксикарбонилирования ацетилена, называемую также карбоксилированием) считается «отцом гомогенного катализа» [3]. Мировое промышленное производство альдегидов кобальт-катализируемым гидроформилированием началось в 1945 г., и с тех пор мощности постоянно нарастают, приближаясь в настоящее время к 107 т/год. Были разработаны промышленные технологии, направленные на усовершенствование рециркуляции кобальта и его модификацию с помощью фосфиновых лигандов [4]. В настоящее время сообщается о перспективных решениях, касающихся использования в качестве катализаторов катионных ацетилацетонатных комплексов кобальта с бисфосфиновыми лигандами [5, 6] или карбонила кобальта, модифицированного фосфиноксидами [7] и NHC [8], хотя промышленной реализации ничего из перечисленного пока не получило.

В последнее время на промышленных установках оксосинтеза в мире используются в основном катализаторы, созданные на основе карбонил кобальта и родия, модифицированных фосфинами. В реакции гидроформилирования пропилена и других низших олефинов кобальтовые катализаторы уступают по эффективности появившимся позднее родиевым. Тем не менее для получения альдегидов C_{10} – C_{16} гидроформилированием высших олефинов альтернативы кобальтовым катализаторам пока нет, поэтому исследование их поведения в этой реакции по-прежнему актуально.

Химия карбонильных комплексов кобальта в условиях реакции гидроформилирования сравнительно хорошо изучена, полученные данные систематизированы и проанализированы в ряде работ, последними среди которых можно считать подробный обзор [9], главу в монографии [10] и статью [11]. В то же время за рамками рассмотрения большинства исследований остается вопрос образования каталитического комплекса в других реакциях оксосинтеза, прежде всего в реакциях гидроксид- и алкоксикарбонилирования алкенов (называемых часто карбоалкоксилирование), которые протекают в отсутствие H_2 (за исключением примесей в CO). Эти процессы менее изучены, чем гидроформилирование, хотя они имеют значительные перспективы для получения синтетических жирных

кислот, а также их производных, используемых в производстве более мягких и экологически менее опасных моющих средств, чем алилсульфонаты.

Цель обзора — проанализировать накопленные в литературе сведения о катализаторах и механизмических и технологических особенностях этого раздела оксосинтеза.

Теоретические основы классического синтеза карбонил кобальта

Соли кобальта являются источником получения карбонил кобальта — катализатора процесса оксосинтеза. Из литературы известно, что карбонил кобальта $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ и $\text{HCo}(\text{CO})_4$ из его солей можно получить взаимодействием галогенидов кобальта с CO в присутствии акцепторов галогенов [12] или воздействием синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) на соли кобальта в органическом растворителе [13] (схема 1):

Схема 1



Для процесса гидроформилирования наиболее приемлемым является получение карбонил кобальта из его солей под воздействием CO и H_2 , так как условия образования и стабильности карбонил кобальта совпадают с условиями протекания самой реакции оксосинтеза.

Реакция образования карбонил кобальта из его солей под воздействием CO и H_2 является автокаталитической [14, 15]. Согласно данным, полученным P. Chini [14] при исследовании реакции образования карбонил кобальта из 2-этилгексаноата кобальта, константа скорости этой реакции может рассчитываться по уравнению автокаталитической реакции, имеющей нулевой (или псевдонулевой) порядок по исходному компоненту:

$$k = \frac{2.3}{\tau} \lg \frac{a+x}{a}, \quad (1)$$

где a — начальная концентрация карбонила кобальта, τ — время от начала реакции (мин), $(a+x)$ — концентрация карбонил кобальта через τ мин, k — константа скорости реакции.

В выражение для скорости реакции кроме концентрации кобальта должны входить концентрации и остальных компонентов, участвующих в реакции (концентрации CO и H_2). Так как в экспериментах P. Chini концентрации CO и H_2 оставались постоянными, условно для расчета каждого опыта принималось,

что скорость реакции не зависит от концентрации СО и Н₂ в растворе. В дальнейшем в данной работе мы также условно будем называть константу k , полученную по уравнению (1), константой скорости реакции.

Приведенные выше работы заложили основы понимания закономерностей реакции образования карбониллов кобальта из его солей, используемой авторами ряда патентов и соответствующих статей [16–27].

В дальнейшем было исследовано влияние аниона, входящего в состав кобальтовой соли, давления, температуры и оснований Льюиса (спиртов, кетонов и аминов) на скорость перехода солей кобальта в карбонилы с целью выяснения возможного механизма реакции и получения данных, необходимых для расчета реакционных устройств, выбора оптимальной технологической схемы и обеспечения возможности регулирования и интенсификации процесса [28].

Используемые для образования катализатора соли кобальта могут быть растворимы или нерастворимы в применяемом растворителе. От этого зависит, будет ли реакция автокаталитической. Можно отметить такие закономерности:

— скорость превращения солей кобальта, растворимых в применяемом растворителе, не зависит существенно от вида аниона; зависимости процент превращения–время для ацетата, бутирата и нафтената кобальта незначительно отличаются друг от друга;

— в случае, когда соль нерастворима, реакция не является автокаталитической. По-видимому, в данном случае реакция протекает в диффузионной области, так как повышение температуры на 40°C незначительно влияет на скорость перехода ацетата кобальта в карбонил в толуоле; не сказывается также и увеличение вдвое концентрации первичного карбонила кобальта, являющегося катализатором процесса.

Для протекания реакции образования карбониллов кобальта из его солей парциальное давление СО в ходе реакции должно быть не ниже определенной величины, зависящей от температуры, при которой проводится реакция. С повышением температуры повышается величина необходимого парциального давления СО. Так, при температуре 110°C это давление составляет 3 атм, а при температуре 170°C — 22 атм. Зависимость между $\lg p_{\text{CO}}$ (p_{CO} — необходимое парциальное давление СО) и обратной абсолютной температурой ($1/T$) выражается прямой. Парциальное давление СО, необходимое при любой данной температуре, находящейся в вышеуказанном интервале, для протекания реакции образования карбониллов кобаль-

та из его солей лежит ниже давления, необходимого при той же температуре для реакции образования карбониллов из металлического кобальта [29].

Повышение парциального давления СО выше необходимого при данной температуре приводит к замедлению скорости реакции образования карбониллов кобальта из его солей. Линейная зависимость обратной величины наблюдаемой константы скорости от парциального давления СО говорит о том, что концентрация последнего в данных условиях входит в кинетическое уравнение в степени (–1). Энергия активации (здесь и далее — кажущаяся) реакции образования карбониллов кобальта из его солей, определенная на основании измерения зависимости скорости реакции от температуры составляет 71 кДж·моль^{–1}.

Скорость реакции образования карбониллов кобальта из его солей значительно возрастает при наличии в системе оснований Льюиса — кетонов, спиртов, альдегидов и аминов. Примерно в одинаковой степени реакцию ускоряют кетоны, альдегиды и спирты, и в значительно более сильной степени реакция ускоряется аминами: пиридином, анилином, дигексиламином [28].

При концентрации альдегидов, спиртов и кетонов в смеси до 0.5–1 моль·л^{–1} их присутствие не оказывает существенного воздействия на скорость реакции. Дальнейшее увеличение концентрации основания Льюиса вначале приводит к пропорциональному возрастанию скорости реакции, но затем реакция замедляется. Например, при проведении реакции в чистом метиловом спирте скорость ее близка к ее скорости в толуоле, т. е. значительно ниже, чем в том случае, когда реакция проводилась в смеси толуола и метанола при концентрации метилового спирта 3.88 моль·л^{–1}.

При добавке пиридина данное явление проявляется более резко. При концентрации пиридина 0.92 моль·л^{–1} скорость реакции ниже, чем при его концентрации 0.46 моль·л^{–1}, а при концентрации пиридина 1.84 моль·л^{–1} реакция вообще не протекает.

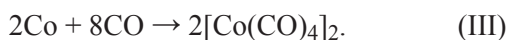
При наличии в растворе олефина сначала протекает реакция превращения солей кобальта в карбонилы, а затем — реакция оксосинтеза. Кривые изменение давления–время на участке перехода солей кобальта в карбонилы совпадают для случая перехода соли в карбонилы и для случая гидроформилирования крекинг-парафина на солях кобальта. До полного перехода солей кобальта в карбонилы реакция оксосинтеза не протекает.

Полученные данные позволяют выбрать и рассчитать в каждом отдельном случае оптимальный

вариант технологического узла процесса, в котором происходит образование карбониллов кобальта из его солей. Кроме того, приведенные результаты дают возможность уточнить механизм реакции.

В литературе были приведены два механизма этой реакции. Первый из них — механизм, предложенный I. Wender и соавт. [30]. Он предполагает восстановление водородом Co^{2+} до Co^0 , который под действием CO переходит в $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Схематически этот механизм может быть изображен следующим образом (схема 2):

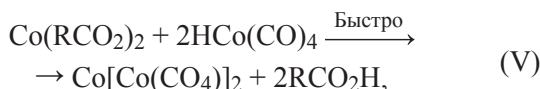
Схема 2



Данная схема не объясняет ни автокаталитический характер реакции, ни замедление реакции с повышением давления CO.

К другому механизму, называемому самими авторами рабочей гипотезой, пришел P. Chini [15], изучавший реакцию образования $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ из 2-этилгексаноата кобальта. P. Chini предложил следующую схему (Схема 3):

Схема 3

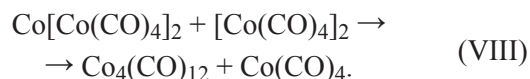


Эта схема объясняет каталитическое действие $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в реакции и, следовательно, ее автокаталитический характер. Предположение, что первая стадия является наиболее медленной, а значит, определяющей суммарную скорость, удовлетворительно объясняет возрастание скорости реакции с повышением давления H_2 .

Недостатком этой схемы является то, что она не объясняет тормозящего действия CO на реакцию. При объяснении этого явления P. Chini отказался от приведенного выше механизма. Он предположил, что повышение давления CO вызывает уменьшение концентрации $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, в присутствии которого возможно возникновение в системе $\text{Co}(\text{CO})_4$, а скорость образования из последнего $\text{HCo}(\text{CO})_4$ является

значительно большей, чем из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Образование $\text{Co}(\text{CO})_4$, согласно P. Chini, происходит следующим образом (схема 4):

Схема 4



Возможность данных реакций следует из изученных в работе [16] свойств карбониллов кобальта.

Вероятность приводимого механизма остается сомнительной, так как он не объясняет ускорение реакции с повышением давления H_2 и не дает количественного объяснения отрицательного влияния CO на скорость реакции.

Была исследована возможность использования известного из кинетических исследований оксореакции положения о пропорциональности скорости реакции гидроформилирования концентрации кобальта в виде $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Предполагалось проводить оксореакцию с использованием в качестве источника карбониллов кобальта его солей и по изменению скорости оксореакции судить о скорости образования карбониллов кобальта. После эксперимента по гидроформилированию с различной концентрацией $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.2 и 0.1% по кобальту) были проведены реакции гидроформилирования в присутствии солей кобальта. При этом было обнаружено, что реакции предшествует индукционный период, величина которого зависит от количества вводимого вместе с солью $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. После окончания индукционного периода скорость реакции гидроформилирования соответствовала в самом начале скорости реакции, наблюдаемой при введении в систему $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в концентрации (по кобальту), равной вводимой его концентрации в виде соли. Для объяснения этого явления было сделано предположение, что образующийся в ходе реакции гидрокарбонил не катализирует оксореакцию, а связывается с ионом кобальта в кобальтовую соль гидрокарбонила. До полного перехода соли кобальта в карбонилы реакция гидроформилирования не протекает. Оксореакция начинается тогда, когда заканчивается образование карбониллов кобальта, причем скорость гидроформилирования соответствует скорости, наблюдаемой при введении в систему кобальта в той же концентрации в виде $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

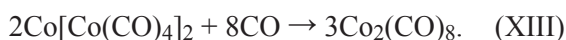
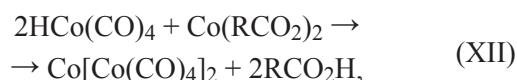
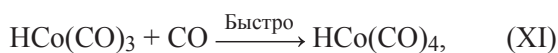
Таким образом, можно предположить, что карбонил кобальта образуется из кобальтовой соли гидрокарбонила под действием CO, и механизм реакции

соответствует приводимой выше схеме рабочей гипотезы Р. Chini (схема 2). Существование всех стадий приведенной схемы весьма вероятно. Известно [31], что в рассматриваемых условиях из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ может обратимо образовываться $\text{HCo}(\text{CO})_4$ [реакция (IV)], который проявляет кислотные свойства. Его кислотность, по данным разных исследователей, изменяется в очень широких пределах. Так, в работе [31] авторы указывают, что эта кислотность сопоставима с кислотностью соляной кислоты, а в работе [32] утверждается, что $\text{p}K_a$ $\text{HCo}(\text{CO})_4$ составляет 8.3. Вероятно, такое различие связано с разными условиями определения кислотности в этих работах, и $\text{HCo}(\text{CO})_4$ все же можно отнести к кислотам средней силы. Поэтому реакция (V) схемы 2 является весьма вероятной, так как представляет собой взаимодействие соли кобальта и слабой кислоты с более сильной кислотой. Реакция (VI) — образование $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ из $\text{Co}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ — описана в патенте [23]. Ее теоретическая возможность доказана в литературе [15] на основании сравнения окислительно-восстановительных потенциалов $\text{Co}(\text{CO})_4/(\text{Co}(\text{CO})_4^+ + e)$ и $(\text{Co}^{2+} + 2e)/\text{Co}^0$.

Отсюда следует, что все стадии приведенной схемы представляются весьма вероятными. Однако, как было отмечено выше, эта схема не объясняет зависимость скорости реакции от парциального давления CO , что заставило Р. Chini отказаться от нее.

Но можно предложить и альтернативное объяснение. В [28] влияние CO на реакцию объясняется предположением, что в условиях реакции $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [неактивный в реакции образования $\text{HCo}(\text{CO})_4$] находится в равновесии с активным $\text{Co}_2(\text{CO})_7$, обратимо образующимся из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в результате диссоциации CO . Вся схема, согласно приведенному предположению, может быть представлена следующим образом (схема 5):

Схема 5



Согласно приведенному механизму:

$$v = k_2(c_1 - X)c_{\text{H}_2}, \quad (2)$$

где v — скорость реакции образования активной каталитической формы, k_2 — константа скорости реакции (X), c_1 — начальная концентрация $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, X — концентрация $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в растворе, c_{H_2} — концентрация H_2 в растворе.

Для реакции (IX) выполняется соотношение (3):

$$K_p = \frac{(c_1 - X)c_{\text{CO}}}{X}, \quad (3)$$

где K_p — константа равновесия реакции (IX), c_{CO} — концентрация CO в растворе.

Тогда скорость реакции образования активной каталитической формы равна:

$$v = \frac{k_2 c_1 c_{\text{H}_2} K_p}{K_p + c_{\text{CO}}} \quad (4)$$

или

$$v = \frac{dc_1}{dt} = k_2 c_1 A, \quad (5)$$

где

$$A = \frac{K_p c_{\text{H}_2}}{K_p + c_{\text{CO}}}.$$

При постоянной в ходе реакции концентрации H_2 (c_{H_2}), CO (c_{CO}) и постоянной температуре (обычные условия проведения опытов) A — величина постоянная.

Для этого случая, интегрируя (5), получим

$$\frac{\ln c_1 / \alpha}{\tau} = \frac{k_2 c_{\text{H}_2} K_p}{K_p + c_{\text{CO}}} = k, \quad (6)$$

где k — величина, вычисляемая из экспериментальных данных; α — исходная концентрация $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Из уравнения (6) следует:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_2 c_{\text{H}_2}} + \frac{c_{\text{CO}}}{k_2 c_{\text{H}_2} K_p} \quad (7)$$

или

$$\frac{c_{\text{H}_2}}{k} = \frac{1}{k_2} + \frac{c_{\text{CO}}}{k_2 K_p}. \quad (8)$$

Так как в исследуемой области (давлений и температур) концентрация CO и H₂ в жидкости пропорциональна парциальным давлениям этих газов, из уравнения (8), выведенного на основании предложенного механизма реакции, следует, что должна иметь место линейная зависимость между p_{H_2}/k и p_{CO} (где p_{H_2} и p_{CO} — парциальные давления H₂ и CO соответственно).

Для проверки этого уравнения были проведены эксперименты при различных парциальных давлениях CO и H₂, так как значения k слабо зависят от степени превращения, т. е. незначительно изменяются в ходе опыта. Поэтому для расчетов можно использовать средние значения $k_{ср}$ для каждого опыта при усредненных значениях p_{CO} и p_{H_2} . Было показано, что p_{H_2}/k линейно зависит от p_{CO} , т. е. результаты экспериментов описываются уравнением (5), что является подтверждением правильности предложенного механизма реакции образования карбониллов кобальта из его солей.

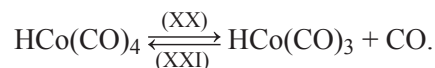
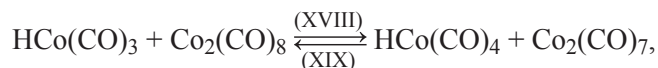
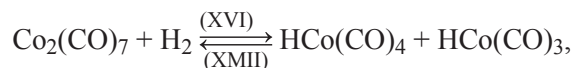
На основании полученных результатов, а также данных по растворимости CO и H₂ при их совместном присутствии были определены значения констант k_2 и K_p в уравнении (8). Величина K_p реакции образования Co₂(CO)₈ кобальта из Co₂(CO)₇ при 95°C составила 0.17 моль·л⁻¹. Величина константы скорости реакции образования HCo(CO)₄ из Co₂(CO)₇ при 95°C найдена равной 0.19 л·моль⁻¹·мин⁻¹.

Для подтверждения правильности механизма реакции представляло интерес определить скорость перехода Co₂(CO)₈ в HCo(CO)₄. В ходе эксперимента было найдено, что скорость перехода Co₂(CO)₈ в гидрокарбонил, отнесенная к концентрации Co₂(CO)₈, при $T = 100^\circ\text{C}$ и давлении 200 атм ($p_{CO} = p_{H_2} \sim 100$ атм) составляет 0.42. Значение скорости этой реакции, рассчитанное на основании данных по образованию карбониллов кобальта из его солей, составило 0.49, т. е. наблюдалось удовлетворительное соответствие, что дополнительно подтверждало правильность механизма реакции.

Однако при исследовании кинетики реакции образования HCo(CO)₄ было обращено внимание на индукционный период, предшествующий ее протеканию. Его продолжительность значительно уменьшается с ростом температуры и при 115°C составляет около 2 мин. Для объяснения индукционного периода было сделано предположение, что и в этом случае реакция протекает по цепному механизму.

Согласно этому предположению, механизм реакции образования HCo(CO)₄ из Co₂(CO)₈ может быть представлен в виде следующей схемы (схема 6):

Схема 6



Согласно этой схеме явление автоускорения может наблюдаться в ряде случаев: например, если скорости реакций (XIV) и (XV) соизмеримы со скоростью реакции (XVI) и значительно ниже скорости реакции (XVIII) или если образование Co₂(CO)₇ по маршруту (XVI) или (XX) и далее (XVIII) быстрее, чем по маршруту (XIV).

Установленная зависимость между парциальным давлением CO, необходимым для образования карбониллов кобальта из его солей, и температурой отражает, по-видимому, условия протекания последней стадии предложенного механизма этой реакции.

Обобщая основные закономерности реакции образования карбониллов кобальта из его солей данным механизмом, мы не рассматривали случая, когда в системе отсутствует Co₂(CO)₈, варианта, практически возможного при запуске установки и экспериментально воспроизводимого введением в опыт лишь одной соли кобальта без Co₂(CO)₈.

В этом случае, по-видимому, происходит первоначальное прямое восстановление водородом незначительного количества двухвалентного кобальта до кобальта с нулевой валентностью, и последний под действием CO переходит в Co₂(CO)₈.

После образования незначительных количеств Co₂(CO)₈ реакция будет протекать согласно основным закономерностям, изложенным выше, и описываться приведенным механизмом.

Восстановление водородом Co²⁺ до Co⁰ с последующим образованием из него под действием CO Co₂(CO)₈ описано в литературе [13], однако эта реакция является значительно более медленной. Так, отмечается [28], что в идентичных по температуре и давлению условиях ($T = 100^\circ\text{C}$, $P_{\text{синтез-газа}} = 200$ атм) без добавления Co₂(CO)₈ в течение 5 ч не удалось отметить падения давления при введении в автоклав соли кобальта. При 140°C время реакции в этом случае составляет 2 ч [13], в то время как в идентичных

условиях в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ реакция заканчивалась за 5 мин [28].

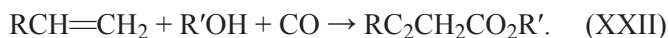
Таким образом, влиянием реакции прямого восстановления водородом двухвалентного кобальта можно пренебречь при изучении реакции образования карбонил кобальта из его солей, однако эта реакция дополняет приведенный выше механизм. По-видимому, переоценкой значения этой стадии или неправильным пониманием механизма реакции объясняется часто приводимое в патентной литературе мнение, что при применении солей кобальта в качестве источника получения катализатора процесса оксосинтеза необходимы более высокие температуры (150–200°C) и давления (200–300 атм), чем при осуществлении реакции с введением в реактор раствора карбонил кобальта.

При рассмотрении механизма образования карбонил кобальта из его солей не рассматривался механизм влияния на скорость реакции добавления оснований Льюиса. Сольватация координационно-ненасыщенных соединений растворителем, являющимся основанием Льюиса, стабилизирует его. Это приводит, с одной стороны, к возрастанию концентрации активного каталитического комплекса в растворе, а с другой — к уменьшению его реакционной способности. Влияние оснований на скорость перехода солей кобальта в карбонилы, связанное с ускорением образования $\text{HCo}(\text{CO})_4$ из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, позволяет дополнительно высказать предположение, что ускоряющее действие пиридина в реакции гидроалкокислирования не ограничивается ускорением распада ацилкобальткарбонил кобальта, а введение пиридина ускоряет также образование $\text{HCo}(\text{CO})_4$ [28].

Кобальткарбонильный катализ реакции карбоалкокислирования

Альтернативой реакции гидроформилирования для получения кислородсодержащих органических соединений из олефинов является реакция карбоалкокислирования (схема 7):

Схема 7

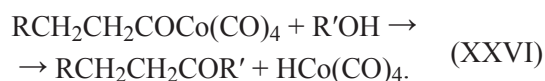
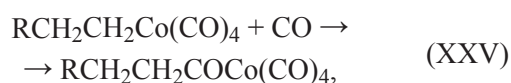
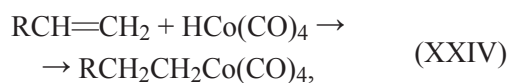
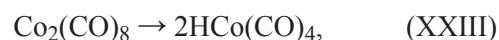


С технологической точки зрения этот процесс имеет ряд отличительных особенностей и преимуществ по сравнению с реакцией гидроформилирования [33]. Во-первых, карбоалкокислирование происходит при существенно более мягких условиях (температура 70–130°C, давление CO до 8.0 МПа). Во-вторых, при

этом можно достичь большей номенклатуры востребованных конечных продуктов, таких как пропилпропионат и диэтилкетон. К недостаткам способа относится необходимость проведения процесса при относительно высоком массовом содержании кобальта в системе (1–5%), а также сложность разделения полученной в ходе процесса смеси.

Классический механизм реакции гидроформилирования, корректность которого является общепризнанной [34], предполагает, что катализ осуществляется $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (схема 8):

Схема 8

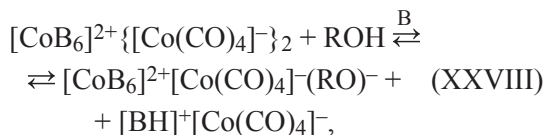


Для выяснения вопроса, что является катализатором реакции карбоалкокислирования при отсутствии в системе заметного количества H_2 , было предпринято изучение превращения карбонил кобальта в метаноле в условиях реакции карбоалкокислирования (схема 7, $\text{R}' = \text{CH}_3$) [35]. Реакцию проводили под давлением CO в среде метанола с добавкой пиридина, катализаторный раствор предварительно подвергали термической обработке под давлением CO (активации). Исходные компоненты катализаторного раствора — $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, метанол, пиридин — являются либо предшественниками катализатора, либо его промоторами, но никак не являются каталитически активными. Активацию проводили без добавления H_2 , что практически исключает традиционный маршрут синтеза $\text{HCo}(\text{CO})_4$ — реакцию (XXIII).

Долгое время обсуждалась гипотеза о специфической каталитической частице — «кобальтпиридиневом комплексе», образующемся из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в присутствии пиридина [36]. Более разумной, однако, представляется несколько иная точка зрения: каталитически активный комплекс не специфичен и образуется в среде спиртов с добавлением пиридина и других органических оснований в связи с протеканием реакции диспропорционирования $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и последующих кислотно-основных реакций [35, 37, 38] (схема 9). При этом в качестве основания В может

выступать и сам спирт, в среде которого проводится реакция.

Схема 9



Состояние карбонильных комплексов кобальта в метаноле в присутствии пиридина было изучено методом ИК-спектроскопии [35]. Исследования подтвердили правомерность схемы 9 и показали, что в изучаемой системе присутствуют по крайней мере четыре карбонильные формы, находящиеся в равновесии: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, продукт его диспропорционирования $[\text{CoV}_6]^{2+} \{[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}\}_2$, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ и продукт его кислотно-основного взаимодействия с основанием $[\text{BH}]^{+} [\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}$, где В — пиридин или метанол. Эти равновесия устанавливаются очень быстро и крайне чувствительны к температуре и полярности среды. При возрастании полярности среды закономерно увеличивается доля ионных форм $[\text{CoV}_6]^{2+} \{[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}\}_2$ и $[\text{BH}]^{+} [\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}$. Повышение давления СО приводит к замедлению процесса активации в результате сдвига равновесия в сторону исходного $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

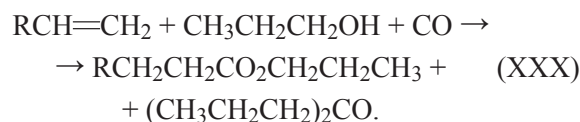
Тот факт, что реакция карбоалкокислирования идет в системе, где доказано наличие соли $(\text{BH})^{+} [\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}$ и гидрокарбонила $\text{HCo}(\text{CO})_4$, позволяет критически отнестись к схеме катализа с участием только формы $[\text{CoV}_6]^{2+} \{[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}\}_2$ и считать истинным катализатором реакции $\text{HCo}(\text{CO})_4$. При этом надо учитывать, что реакция протонирования пиридина или спирта гидрокарбонилем $\text{HCo}(\text{CO})_4$, как и всякая ионная реакция, протекает достаточно быстро. Реакция образования алкилкобальткарбонила из олефина протекает значительно дольше (на 1–2 порядка), чем реакция переноса протона. Поэтому трудно кинетически выделить атакующую олефин частицу ($\text{HCo}(\text{CO})_4$ или его соль $(\text{BH})^{+} [\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}$).

Такая двойственная активность катализатора накладывает отпечаток на кинетические особенности реакции карбоалкокислирования и может быть интерпретирована как появление в реакционной массе новой, специфической каталитической частицы. Специфика промотирования в этом случае заключается в генерации солевых форм $\text{HCo}(\text{CO})_4$, которые яв-

ляются более стабильными, чем сам гидрокарбонил, и играют роль его предкатализатора, легко реагирующего на небольшие изменения условий реакции, в частности, полярности среды, наличия добавленного основания и его основности.

Наиболее хорошо изучено использование в карбоалкокислировании низших газообразных олефинов кобальткарбонильных каталитических систем с добавлением пиридина [38, 39]. Влияние ряда других ароматических азотистых оснований (помимо пиридина) на скорость и селективность реакции карбоалкокислирования этилена на кобальтовом катализаторе было рассмотрено в работе [33]. Авторы показали, что при карбоалкокислировании этилена в среде *n*-пропанола при $P_{\text{этилен}} = 2.0$ МПа, $P_{\text{СО}} = 6.0$ МПа и температуре 130°C, как правило, в качестве основного продукта образуется пропилапропионат, а в качестве побочного — диэтилкетон (схема 10):

Схема 10



В работе сравнивали влияние пиридина (Py) с другими азотистыми основаниями — 2-метилпиридином (2-MePy), 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой, 4-(*N,N*-диметиламино)пиридином (ДМАП) и 1,10-фенантролином. Авторы нашли, что наилучшим промотором из исследованных является 4-(*N,N*-диметиламино)пиридин. При использовании эквимольных количеств 4-(*N,N*-диметиламино)пиридина частота оборота катализатора (TOF) составляет 15 ч^{-1} , тогда как в случае пиридина для достижения такой же скорости процесса требуется 10-кратный избыток основания по отношению к кобальту.

Экспериментальные данные по скорости превращения субстрата, полученные в работе [33], позволяют предположить, что в случае использования пиридина, 2-метилпиридина и 4-(*N,N*-диметиламино)пиридина образование активных центров не противоречит схеме 6.

Из-за увеличения основности соединений в порядке $\text{Py} < 2\text{-MePy} \ll \text{ДМАП}$ стабильность катионов $[\text{CoV}_6]^{2+}$ возрастает, что приводит к увеличению содержания активных частиц в реакционной среде и скорости их накопления. Если используется фенантролин, то природа активных центров, судя по изменению селективности реакции в сторону образования диэтилкетона, несколько отличается. Авторы

полагают, что это может быть связано либо с образованием кластеров $[\text{Co}_x(\text{CO})_y]^-$, либо с включением бидентатного лиганда фенантролина в состав кобальткарбонильного аниона (аналогично тому, как это происходит для дифосфиновых лигандов).

Таким образом, варьирование азотистого основания в реакции карбоалкоксилирования этилена позволяет управлять активностью и селективностью процесса. Каталитическая система $\text{Co}/4\text{-(N,N-диметиламино)пиридин}$ (1:1) обладает активностью, сравнимой с таковой для системы Co/Py (1:10). Использование бидентатного лиганда фенантролина повышает скорость реакции, но снижает ее селективность и увеличивает выход побочного диэтилкетона.

В работе [40], где изучено использование таких азотистых оснований, как 4-(N,N-диметиламино)пиридин, пиридин и метилпиридины (пиколины), приводятся еще более явные доказательства большей активности каталитической системы на основе 4-(N,N-диметиламино)пиридина. Авторами запатентован способ синтеза пропилпропионата с применением как 4-(N,N-диметиламино)пиридина, так и пиридина и пиколинов, однако с меньшими содержаниями по отношению к кобальту по сравнению с предыдущей описанной работой. Так, оптимальное мольное соотношение $\text{Co}/4\text{-(N,N-диметиламино)пиридин}$ составляет 1:0.125, а $\text{Co}/\text{пиридин}$ и $\text{Co}/\text{метилпиридин}$ — от 1:2 до 1:6. При данных соотношениях время превращения более 90% загруженного этилена составляет 1–3 мин с селективностью по пропилпропионату более 95%.

В патенте [41] на примере этилена показана возможность использования реакции карбоалкоксилирования в промышленном масштабе. Синтез катализатора в условиях карбоалкоксилирования проходит при давлении до 15.0 МПа (в отличие от классического синтеза при 25.0–30.0 МПа), а сама реакция протекает при меньших давлениях CO , чем гидроформилирование, и небольшом добавлении H_2 при 100–140°C. При этом селективность по целевому продукту превышает 90%, а конверсия олефина составляет около 95%.

Гетерогенные кобальтовые катализаторы гидроформилирования

В современном производстве по технологии оксосинтеза почти все промышленные установки основаны на гомогенном катализе. Гомогенные каталитические системы гидроформилирования на основе кобальта изучены достаточно хорошо. Мы полагаем, что обзоры, ссылки на которые приведены во введе-

нии, позволяют в достаточной мере ознакомиться с состоянием этого вопроса и с литературой, которая ему посвящена. Тем не менее разработка стационарного катализатора на носителе всегда представляла несомненный интерес, так как это значительно удешевило и упростило бы процесс за счет облегчения стадии отделения катализатора. В современной научной литературе при изучении кобальт-катализируемого гидроформилирования упор делается в основном на разработку гетерогенных систем. Поэтому в данном разделе мы ограничились гетерогенными системами.

Во второй половине двадцатого века была разработана технология гидроформилирования, связанная с использованием в качестве катализатора кобальта на носителе. В некотором роде ее можно рассматривать как «возвращение к истокам». Следует отметить, что впервые процесс оксосинтеза был осуществлен именно на гетерогенном катализаторе Фишера–Тропша. Дальнейшее исследование привело к открытию [42], что катализатором реакции гидроформилирования являются карбонилы кобальта, образующиеся из кобальта на носителе в условиях процесса (давление синтез-газа 100–300 атм, температура 150–170°C). При дальнейшем усовершенствовании процесса стадии образования карбонил кобальта и гидроформилирования были разделены, что и привело к разработке гомогенно-каталитического процесса оксосинтеза в современном варианте.

Казалось целесообразным разработать такие условия осуществления реакции гидроформилирования, при которых количество кобальта, переходящее в карбонилы, было незначительным. Это, с одной стороны, давало бы возможность устранить стадию декобальтизации, а с другой — не приводило бы к существенному вымыванию кобальта с носителя, что позволяло бы работать без смены катализатора длительное время. Поэтому были опробованы различные способы фиксации кобальта на подложке.

Наиболее интересные результаты были получены при исследовании катализатора, полученного осаждением кобальта на пемзу термическим разложением карбонил кобальта в присутствии кислородсодержащих соединений в атмосфере H_2 [43]. Расчет оптимального режима работы катализатора производили на основании кинетических данных, полученных при исследовании основных кинетических закономерностей реакции гидроформилирования при ее осуществлении в газовой фазе [44] и данных по кинетике и равновесию реакции образования $\text{HCo}(\text{CO})_4$ из металлического кобальта [45]. В результате была предложена оптимальная методика получения гетеро-

генного катализатора. Раствор карбониллов кобальта с содержанием кобальта 0.4% в смеси кислородсодержащих соединений (альдегидов, спиртов, кислот и парафиновых углеводородов) подавали в аппарат высокого давления, заполненный кусочками пемзы. Скорость подачи раствора составляла 2 ч^{-1} при температуре 150–180°C и давлении H_2 в аппарате 280–300 атм. В этих условиях соединения кобальта оставались на пемзе, а растворитель выводился из реактора. После нанесения 30–35% кобальта на пемзу полученный катализатор был использован как гетерогенный катализатор гидроформилирования. Приготовленный таким образом катализатор не катализировал побочные реакции (т. е. оставался селективным) в широком интервале температур (170–340°C).

Эксперименты с применением в качестве катализатора кобальта на пемзе, приготовленного описанным выше способом, полностью подтвердили как принципиальную возможность, так и практическую целесообразность осуществления процесса гидроформилирования на стационарном катализаторе. При температуре 200–240°C была достигнута 80–90%-ная конверсия олефина и получен выход альдегидов в расчете на превращенный пропилен 87–95%, соотношение н/изо составляло 3:1, содержание кобальта в продукте не превышало 0.02–0.04 мас% [43].

По такой схеме с использованием в качестве катализатора кобальта на пемзе (так называемая триадная схема) в начале 2000-х годов работала установка по синтезу бутиловых спиртов ПО «Ангарскнефтеоргсинтез».

Привлекательность использования гетерогенной схемы особенно возрастает при переходе к гидроформилированию высших олефинов C_9 – C_{20} . В гомогенном катализе гидроформилирования низкомолекулярных олефинов (C_2 – C_3) регенерация (рецикл) катализатора осуществляется на 100%, так как в этом случае продукты реакции легко отделяются от катализатора отгонкой после реакции. При реакции высших олефинов отгонка продуктов реакции от каталитического раствора затрудняется, и регенерация катализатора приобретает большую значимость в связи с увеличением его потерь. Поэтому в настоящее время в мире активно изучают возможность разработки гетерогенных каталитических систем для проведения реакции гидроформилирования как на кобальте, так и на родии, а также на палладии и других платиновых металлах [46]. Эти исследования нашли отражение в большом числе опубликованных статей в научных журналах, некоторые из которых, посвященные кобальтовым комплексам, рассмотрены ниже.

В статье [47] было исследовано гидроформилирование гексена-1 на различных кобальтовых катализаторах, нанесенных на оксид кремния. Каталитическая эффективность гидроформилирования оказалась напрямую связана с размером пор носителя. Катализаторы с меньшим размером частиц кобальта и более высокой степенью восстановления показали наилучшие характеристики в реакции гидроформилирования гексена-1. Добавление 0.5 мас% промоторов Pt, Pd и Ru к Co/SiO₂ значительно улучшило характеристики катализатора. Наилучшие характеристики в реакции гидроформилирования гексена-1 показал катализатор с малым размером пор и частиц Co и с добавлением палладия.

Также авторы показали, что добавление в реакционную систему спиртовых растворителей существенно облегчает гидроформилирование гексена-1 и способствует образованию оксигенатов. Авторы полагают, что хотя в этих условиях и протекает гомогенная реакция с участием растворенного кобальта, но большая часть продукта образуется на гетерогенном катализаторе.

В работе [48] проводили гидроформилирование циклогексена в многослойных структурированных нанотрубках на основе TiO₂, содержащих кобальт-борный катализатор. Катализатор синтезировали с помощью гидротермической обработки аморфного кобальта, осажденного в нанотрубках из соли кобальта добавлением боргидрида калия с последующим прокаливанием. В результате реакции гидроформилирования с использованием этого катализатора образуется четыре продукта: альдегид, спирт, ацеталь и циклогексан. После реакции происходило вымывание кобальта с подложки.

К недостаткам этой схемы стоит отнести сложную систему подготовки катализатора. Кроме того, селективность реакции не очень высока. Возможность использования данной каталитической системы в промышленности остается неясной из-за значительного уноса кобальта с поверхности носителя.

Авторы статьи [49] разработали новый метод прививки карбонильных кластеров кобальта на поверхность мезопористых молекулярных сит SBA-15 с использованием сложного ((2-пропинилкарбонат)-пропил]триэтоксисиланорганосиланового лиганда в качестве линкера. Полученный материал с привитыми карбонильными кластерами кобальта показал высокую каталитическую активность в отношении гидроформилирования октена-1. Конверсия исходного олефина при $T = 100^\circ\text{C}$ и $P_{\text{синтез-газа}} = 65 \text{ атм}$ составила за 8 ч 97% с селективностью 90% в отношении продуктов гидроформилирования.

Недостатком этой каталитической системы является низкое отношение $n/\text{изо}$ (<1.5).

В работе [50] гидроформилирование олефинов изучалось в присутствии гетерогенных наночастиц кобальта. Каталитические системы были получены путем пиролиза неорганических носителей, предварительно пропитанных солями кобальта. Авторы разработали несколько наноразмерных катализаторов на основе кобальта на носителе. Был изучен состав полученных катализаторов с помощью порошковой рентгеновской дифракции и элементного анализа, структура поверхности некоторых наночастиц охарактеризована с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Все наночастицы содержали кобальтовое ядро. В некоторых случаях наблюдались графеновые слои, покрывающие большие частицы. В качестве лигандов были использованы производные пиридина, аминокислот и даже биополимеров (хитозан и хитин).

Было приготовлено несколько Co -содержащих систем и продемонстрирована их эффективность в ряде реакций гидроформилирования. Кинетические особенности реакции и скорость выщелачивания катализаторов значительно зависят от поверхности носителя, но во всех случаях *in situ* образуется карбонильный комплекс кобальта. В результате этих исследований авторы предполагают, что описанные в работе реакции гидроформилирования происходят в основном в растворе. Тем не менее активные центры на поверхности также принимают участие в реакции. Авторы полагают, что эти новые катализаторы могут заменить более токсичные и летучие карбонильные комплексы кобальта для гидроформилирования в лабораторном масштабе, но не в промышленности. Основной проблемой при использовании всех этих катализаторов является выщелачивание активных частиц металла из носителя в присутствии CO .

Эту проблему попытались решить авторы работы [51], которые использовали специальные протекторы для предотвращения выщелачивания (например, лимонную, щавелевую или муравьиную кислоты), что обеспечило образование стабильной гетерогенной каталитической системы. Методом ИК-Фурье-спектроскопии *in situ* авторы доказали, что муравьиная кислота образует формиаты на поверхности Co и эффективно подавляет образование карбониллов Co . Роль протекторов в подавлении выщелачивания металлов заключается в уменьшении количества CO на поверхности Co за счет конкурентной адсорбции. Недостатком такого подхода является трудность контроля мольного отношения протектора к металлу и

распределения протектора на поверхности катализатора.

Та же научная группа сообщила [52] о стабильном и пригодном для повторного использования интерметаллидном катализаторе CoGa , который оказался устойчив против выщелачивания металла в атмосфере CO . В отличие от стратегии использования протекторов для подавления выщелачивания металла интерметаллидный катализатор может обеспечить четко определенную структуру поверхности активного центра. Авторы сравнили катализаторы CoGa/SiO_2 и Co/SiO_2 в реакции гидроформилирования гексена-1 под давлением до 6 МПа. Анализ с применением метода индуктивно связанной плазмы показал, что количество выщелачиваемого кобальта в CoGa/SiO_2 заметно меньше, чем в катализаторе Co/SiO_2 при тех же условиях. По данным ИК-спектроскопии *in situ* альдегиды могут образовываться на CoGa/SiO_2 в результате гетерогенных реакций гидроформилирования без образования карбонила Co . Более того, моделирование методом Бейдера и расчеты с использованием методов функционала плотности показали, что интерметаллидный катализатор CoGa обладает значительно более высокой структурной стабильностью, чем исходный Co . Недостатком этой системы является то, что конверсия гексена-1 в экспериментах авторов не превышала 70%, а 7% исходного гексена-1 изомеризовалось и не вступало в гидроформилирование в условиях процесса. Инертность внутреннего олефина в условиях процесса говорит о том, что реакция гидроформилирования катализируется не вымытым карбониллом кобальта (способным гидроформилировать внутренние олефины, в том числе после их изомеризации), а чем-то иным, что служит дополнительным подтверждением гетерогенного характера каталитической реакции.

В работе [53] показано, что Co , связанный с Mo_6C_2 , может служить эффективным активным центром гидроформилирования. Разработанный авторами катализатор $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$ продемонстрировал стабильность в длительных испытаниях и способность противостоять выщелачиванию кобальта. Авторы предполагают, что повышенная активность и стабильность Co , связанного с Mo_6C_2 , является результатом снижения общего энергетического барьера для гидроформилирования и стабильности кристаллической структуры $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$, которая возникает из-за сильного взаимодействия Co с подложкой. К сожалению, пока авторы испытали свой катализатор только в реакции гидроформилирования пропилена, поэтому остается неясным, можно ли использовать его для гидроформилирования высших олефинов.

Интерметаллический катализатор гидроформилирования олефина C_8 предложен авторами статьи на примере диизобутилена (2,4,4-триметилпент-1-ена) [54]. Они показали, что биметаллические катализаторы $CoFe$, легированные азотом ($CoFe/NC$), могут быть успешно синтезированы путем простого термического разложения смеси ацетилацетонатов $Co(acac)_2$ и $Fe(acac)_3$ и меламин с активированным углем в атмосфере N_2 . При использовании в качестве катализатора $CoFe/NC-800$, полученного термолизом этой смеси при $800^\circ C$, гидроформилирование диизобутилена в тетрагидрофуране под давлением синтез-газа 4 МПа при $130^\circ C$ протекает с достижением конверсии диизобутилена 92% и селективности по изононилальдегиду 80% (побочным продуктом является изооктан).

Работа [55] описывает катализатор для гидроформилирования олефинов, представляющий собой ионы Co^{2+} , нанесенные на фосфат циркония. Такой катализатор показал практически полную конверсию октана-1 с селективностью по альдегидам 91% и соотношением н/изо = 1.6. Эта система также успешно катализирует гидроформилирование других олефинов: пропилена, гексена-1, циклогексена и циклооктена. Стратегия получения гетерогенного катализатора, изложенная в этой работе, очень привлекательна, имеет потенциальные перспективы промышленного применения. Спектральными методами авторы показали, что Co^{2+} связаны с фосфатной группой фосфата циркония через атомы кислорода, и реакция протекает не в растворе (как в случае карбонила кобальта на пемзе), а на поверхности носителя. Сильное электронное взаимодействие Co^{2+} с фосфатным остатком объясняет слабое выщелачивание активных частиц металла, которое не превышает 0.5%. Катализатор может быть рециклирован 6 раз без заметной потери каталитических свойств.

Дополнительные сложности вызывает необходимость гидроформилирования промышленных смесей высших алкенов с высокой долей линейных интернальных олефинов (содержащих двойную связь внутри углеродной цепочки). Так как интерес для промышленности представляют линейные продукты нормального строения (без разветвления цепи), которые могут образоваться из внутренних олефинов лишь после предварительной изомеризации, то для карбонилирования таких смесей родий-фосфиновые катализаторы непригодны из-за низкой изомеризирующей активности Rh -катализатора. Как уже упоминалось, описанные выше гетерогенные интерметаллические катализаторы также не способны изомеризовать внутренние олефины. Наилучшим

вариантом в этом случае было бы использование кобальт-фосфиновой каталитической системы, аналогичной реализованной в процессе компании Shell [9, 56, 57]. К сожалению, для этого процесса характерно сложное отделение гомогенных кобальтовых катализаторов от высококипящих продуктов реакции после проведения гидроформилирования и образование в условиях реакции побочных продуктов — алкилформатов [58].

Альтернативой применению нанесенного катализатора было бы использование межфазного катализа, но этот вопрос пока недостаточно проработан. Водно-органические двухфазные каталитические системы на основе кобальта [59–63] относительно мало изучены по сравнению с системами на основе родия. Поэтому большой интерес вызывает терморегулируемый межфазный кобальтовый катализатор, состоящий из фосфинового лиганда с полиэтиленгликолевой цепочкой и карбонила кобальта. В работе [64] он был использован для гидроформилирования октана-1. Более подробно этот катализатор исследован в другой работе тех же авторов [65], где он был применен для превращения линейных внутренних олефинов $C_{11}-C_{12}$ в высшие линейные спирты посредством гидроформилирования и гидрирования в водно-органической двухфазной системе.

Было использовано два терморегулируемых межфазных кобальтовых катализатора (L1-Co и L2-Co), которые получены *in situ* из фосфиновых лигандов L1 [$Ph_2P(CH_2CH_2O)_{16}CH_3$] и L2 [$n-BuPhP(CH_2CH_2O)_{16}CH_3$] соответственно. В этой двухфазной системе была достигнута хорошая каталитическая активность ($TOF = 2.2 \text{ ч}^{-1}$), такая же, как в гомогенной системе, где кобальтовый катализатор был модифицирован липофильным фосфиновым лигандом. Это связано с особенностью системы терморегулируемого межфазного катализа (термообратимой растворимости в воде). При высокой температуре катализатор, модифицированный фосфином с полиэтиленгликолевой цепочкой, переходит в органическую фазу и катализирует гомогенно-каталитическую реакцию. После окончания процесса и охлаждения системы до комнатной температуры катализатор вновь переходит в водную фазу, легко отделяется от продуктов реакции путем разделения фаз, и водная фаза с кобальтовым комплексом снова может быть использована непосредственно в качестве катализатора. В четырехкратных испытаниях на рецикл выход спиртов несколько снизился, вымывание кобальта в органическую фазу не превышало 2.7%, а число оборотов (TON) катализатора составляло около 150. Таким образом, каталитический процесс произ-

ходит в режиме однофазной реакции в сочетании с двухфазным разделением.

Авторы сообщают, что температура реакции оказала заметное влияние на выход и селективность образования спиртов. При 140°C образуется только небольшое количество альдегидов. С увеличением температуры реакции от 140 до 180°C выход продуктов оксосинтеза в целом и доля образующихся спиртов увеличивались для обоих катализаторов, и самый высокий выход спиртов был достигнут при 180°C. На характеристики катализатора влияло молярное соотношение фосфинового лиганда и кобальта (L/Co) в диапазоне от 1:1 до 4:1. С увеличением молярного соотношения L/Co линейность спиртов возрастала для обоих катализаторов, но для более основного лиганда L2 это явление было выражено сильнее. Известно, что в условиях реакции существует равновесие (XXXI) (схема 11):

Схема 11



Как $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{L}$, так и $\text{HCo}(\text{CO})_4$ активны в гидроформилировании олефинов, при этом $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{L}$ имеет более высокую селективность по линейному продукту, чем $\text{HCo}(\text{CO})_4$ [36]. Поэтому при одних и тех же условиях (температуре реакции и отношении L/Co) лиганд L2 с большей основностью сдвигает координационное равновесие влево, в сторону образования более селективного комплекса. Кроме того, более донорный фосфиновый лиганд L2 в большей степени способствует образованию линейных спиртов в процессе гидроформилирования, чем лиганд L1 [66, 67].

Заключение

Катализируемые кобальтом процессы оксосинтеза, прежде всего гидроформилирование, незаслуженно считаются зачастую в научной литературе реакцией, утратившей научную новизну. Тем не менее как получение кобальтовых катализаторов, так и их использование в процессах оксосинтеза имеет значительный потенциал развития. Это относится и к научным исследованиям, и к практическому применению. Несмотря на то что гидроформилирование пропилена в мире проводится в основном с использованием родиевых катализаторов, кобальтовые катализаторы все еще имеют приоритет в мире для производства альдегидов (а также спиртов и карбоновых кислот) из

высших алкенов. Недавно описанные новые двухфазные процессы с терморегулируемыми фазовыми равновесиями открывают путь для работы в более мягких условиях с технологичной стадией рециркуляции катализатора. В нашей стране гидроформилирование пропилена также осуществляется с использованием кобальтовых катализаторов, поэтому дальнейшее совершенствование их получения и регенерации имеет для российских исследователей особенно большое значение. Поскольку себестоимость кобальта значительно ниже, чем родия, можно полагать, что его использование в реакции карбонилирования будет и дальше активно развиваться.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Б. Г. Соколов и В. П. Боярский разработали концепцию и структуру обзора, объединили собранный материал и написали чистовой текст; В. В. Норин и Е. А. Сидельникова собирали материалы, где говорилось о промотировании карбонил кобальта основаниями Льюиса; А. В. Камешков и Е. А. Сладковская обрабатывали материалы о создании кобальтовых катализаторов на подложке, промотированных фосфиновыми лигандами, — насколько это применимо в настоящее время для промышленности.

Информация об авторах

Соколов Борис Геннадьевич, директор ООО «Оксохимнефть», к.т.н.

Scopus ID: 18435151200

Норин Владислав Вадимович, ведущий специалист Отдела предпроектной подготовки ООО «ИХТЦ»

Сидельникова Екатерина Андреевна, специалист Отдела предпроектной подготовки ООО «ИХТЦ»

Камешков Алексей Викторович, технический директор ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»

Scopus ID: 57220056359

Сладковская Елена Викторовна, доцент Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)

Scopus ID: 57201882907, РИНЦ AuthorID: 875710

Боярский Вадим Павлович, профессор Института химии СПбГУ, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6038-0872>

Список литературы

- [1] Pat. DE 849548 (publ. 1938). Process for the preparation of oxygen-containing compounds.
- [2] *Wender I., Sternberg H. W., Orchin M.* Evidence for cobalt hydrocarbonyl as the hydroformylation catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. N 12. P. 3041–3042. <https://doi.org/10.1021/ja01108a528>
- [3] *Cornils B., Herrmann W. A., Rasch M.* Otto Roelen, pioneer in industrial homogeneous catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1994. V. 33. N 21. P. 2144–2163. <https://doi.org/10.1002/anie.199421441>
- [4] *Beller M., Cornils B., Frohning C. D., Kohlpaintner C. W.* Progress in hydroformylation and carbonylation // *J. Mol. Catal. A.* 1995. V. 104. N 1. P. 17–85. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00130-1](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00130-1)
- [5] *Hood D. M., Johnson R. A., Carpenter A. E., Younker J. M., Vinyard D. J., Stanley G. G.* Highly active cationic cobalt(II) hydroformylation catalysts // *Science.* 2020. V. 367. N 6477. P. 542–548. <https://doi.org/10.1126/science.aaw7742>
- [6] *Guo J., Zhang D., Wang X.* Mechanistic insights into hydroformylation catalyzed by cationic cobalt(II) complexes: In silico modification of the catalyst system // *ACS Catal.* 2020. V. 10. N 22. P. 13551–13559. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03161>
- [7] *Delolo F. G., Yang J., Neumann H., dos Santos E. N., Gusevskaya E. V., Beller M.* Cobalt-catalyzed hydroformylation under mild conditions in the presence of phosphine oxides // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021. V. 9. N 14. P. 5148–5154. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00205>
- [8] *Takebayashi S., Fayzullin R. R.* [Co(NHC)(CO)₃]: Isolation and reactivity study of a model 17-electron species in the oxo process // *Organometallics.* 2021. V. 40. N 4. P. 500–507. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00765>
- [9] *Hebrard F., Kalck P.* Cobalt-catalyzed hydroformylation of alkenes: Generation and recycling of the carbonyl species, and catalytic cycle // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. N 9. P. 4272–4282. <https://doi.org/10.1021/cr8002533>
- [10] *de Vries J. G.* Hydroformylation of alkenes: Industrial applications // *Science of synthesis: C-1 building blocks in organic synthesis 1* / Ed. by van Leeuwen, P. W. N. M. 2014. P. 193–227.
- [11] *Stanley G. G.* Hydroformylation (OXO) catalysis. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology.* John Wiley & Sons, 2017. P. 1–19. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1524150209121.a01.pub2>
- [12] *Hieber W., Scheclten H.* XXIX. Mitteilung über Metallcarbonyle. Der Mechanismus der Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonyl aus Kobalthalogeniden // *Z. anorg. allgem. Chem.* 1939. V. 243. N 2. P. 145–163. <https://doi.org/10.1002/zaac.19392430204>
- [13] *Wender I., Greenfield H., Orchin M.* Chemistry of the oxo and related reactions. IV. Reductions in the aromatic series // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. N 6. P. 2656–2658. <https://doi.org/10.1021/ja01150a069>
- [14] *Ercoli R., Chini P., Massi-Mauri M.* Synthesis of tetracobalt dodecacarbonyl by reduction of cationic cobalt with hydrogen and dicobalt octacarbonyl // *Chimica e l'Industria.* 1959. V. 41. P. 132–135.
- [15] *Chini P.* The synthesis of dicobalt octacarbonyl in a homogeneous phase in Lewis base solvents. Synthesis in a heterogeneous phase // *Chimica e l'Industria.* 1960. V. 42. P. 137–142.
- [16] *Hieber W., Wiesboeck R.* Reaktionen des Kobalttetracarbonyls mit verschiedenartigen Basen, IV // *Ber.* 1958. V. 91. N 6. 1146–1155. <https://doi.org/10.1002/cber.19580910604>
- [17] Pat. US 2734922A (publ. 1956). Hydroformylation of olefins.
- [18] Pat. US 2757202A (publ. 1956). Aldehyde synthesis process.
- [19] Pat. GB 667093A (publ. 1952). Improvements in and relating to the production of aldehydes.
- [20] Pat. GB 679366A (publ. 1952). Improvements in and relating to the carbonylation of mixed olefines.
- [21] Pat. GB 708441A (publ. 1954). Synthesis of oxygenated organic compounds.
- [22] Pat. GB 740708A (publ. 1955). Improvements in or relating to the oxo synthesis process.
- [23] Pat. FR 1076680A (publ. 1954). A process for preparing aliphatic aldehydes containing 3 to 5 carbon atoms.
- [24] Pat. US 2736750A (publ. 1956). Aldehyde synthesis process.
- [25] *Виграненко Ю. Т., Рыбаков В. А.* Исследование перехода кобальтовой соли α -изопропил- β -изобутилакриловой кислоты в карбонилы // *ЖПХ.* 1979. Т. 52. № 10. С. 2182–2185.
- [26] *Виграненко Ю. Т., Рыбаков В. А., Мухенберг К. М., Семенова Т. А., Тарасов Б. П.* О составе кобальтового катализатора оксосинтеза, модифицированного пиридином // *Координац. химия.* 1989. Т. 15. № 1. С. 103–107.
- [27] Пат. RU 2077948 C1 (1997). Способ получения спиртового раствора кобальткарбонильного катализатора.
- [28] *Ганкин В. Ю., Гуревич Г. С.* Технология оксосинтеза. Л.: Химия, 1981. С. 112–120.
- [29] *Рудковский Д. М., Трифель А. Г., Алексева К. А.* Получение бутиральдегидов и бутиловых спиртов путем оксосинтеза // *Хим. пром-сть.* 1959. № 8. С. 652–658.
- [30] *Wender I., Levine R., Orchin M.* Chemistry of the oxo and related reactions. II. Hydrogenation // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. N 10. P. 4375–4378. <https://doi.org/10.1021/ja01166a012>
- [31] *Sternberg H. W., Wender J., Friedel R. A., Orchin M.* The chemistry of metal carbonyls. II. Preparation and

- properties of cobalt hydrocarbonyl // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. N 11. P. 2717–2720.
<https://doi.org/10.1021/ja01107a050>
- [32] Moore E. J., Sullivan J. M., Norton J. R. Kinetic and thermodynamic acidity of hydrido transition-metal complexes. 3. Thermodynamic acidity of common mononuclear carbonyl hydrides // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. N 9. P. 2257–2263.
<https://doi.org/10.1021/ja00269a022>
- [33] Горбунов Д. Н., Ненашев М. В., Кардашов С. В. Применение азотистых оснований в качестве промоторов в реакции карбоалкоксилирования этилена на карбонилах кобальта // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 8. С. 985–992.
<https://doi.org/10.1134/S0044461819080048>
 [Gorbunov D. N., Nenasheva M. V., Kardashev S. V. Use of nitrogenous bases as promoters of the reaction of ethylene carboalkoxylation on a cobalt catalyst // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 8. P. 1069–1076.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219080032>].
- [34] Ziegler T., Versluis L. The tricarbonylhydridocobalt-based hydroformylation reaction. A theoretical study // *Adv. Chem.* 1992. V. 230. P. 75–93.
<https://doi.org/10.1021/ba-1992-0230.ch005>
- [35] Соколов Б. Г., Кацнельсон М. Г., Тарасов Б. П. О механизме реакции гидрокарбометоксилирования // *ЖПХ.* 1990. Т. 63. № 9. С. 2008–2013.
- [36] Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ / Пер. с англ. под ред. С. Л. Давыдовой. М.: Мир, 1980. С. 335–341 [Henrici-Olive G., Olive S. Coordination and catalysis. Weinheim; New York: Verlag Chemie, 1977].
- [37] Mirbach M. F., Mirbach M. I. Reactions of cobalt carbonyls in methanol under high pressure of carbon monoxide: A reexamination of the hydroesterification mechanism // *J. Mol. Catal.* 1985. V. 32. N 1. P. 59–75.
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(85\)85033-1](https://doi.org/10.1016/0304-5102(85)85033-1)
- [38] Tuba R., Mika L. T., Bodor A., Puzsai Z., Tóth I., Horváth I. T. Mechanism of the pyridine-modified cobalt-catalyzed hydromethoxycarbonylation of 1,3-butadiene // *Organometallics.* 2003. V. 22. N 8. P. 1582–1584.
<https://doi.org/10.1021/om030058x>
- [39] Milstein D. Aspects of intermediacy of carbalkoxymetal complexes in carbon monoxide reactions // *Acc. Chem. Res.* 1988. V. 21. N 11. P. 428–434.
<https://doi.org/10.1021/ar00155a007>
- [40] Пат. RU 2727507 C1 (2020). Способ получения пропилпропионата.
- [41] Пат. RU 2756174 C1 (2021). Способ получения продуктов оксосинтеза на основе этилена.
- [42] А. с. 127250, 1958, Бюл. изобр. № 7 (1960). Pat. SU 127250 (publ. 1960). Separation of cobalt carbonyls from oxo synthesis products.
- [43] Ганкин В. Ю., Гордина Н. Я., Ефимова Н. И., Кринкин Д. П., Рудковский Д. М., Трифель А. Г. Гидроформилирование на стационарном катализаторе / Гидроформилирование / Под ред. Н. С. Имянитова. Л.: Химия, 1972. С. 90–93.
- [44] Ганкин В. Ю., Гордина Н. Я., Кринкин Д. П., Рудковский Д. М., Трифель А. Г. Газофазное гидроформилирование // *Химия и технология топлив и масел.* 1966. Т. 11. № 4. С. 8–10.
- [45] Бронштейн Ю. Е., Ганкин В. Ю., Кринкин Д. П., Рудковский Д. М. Равновесие между металлическим кобальтом и его карбонилем в газовой фазе // *ЖФХ.* 1966. Т. 40. № 7. С. 1475–1482.
- [46] Kumar R., Chikkali S. H. Hydroformylation of olefins by metals other than rhodium // *J. Organometal. Chem.* 2022. V. 960. ID 122231.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122231>
- [47] Zhang Y., Nagasaka K., Qiu X., Tsubaki N. Hydroformylation of 1-hexene for oxygenate fuels on supported cobalt catalysts // *Catal. Today.* 2005. V. 104. N 1. P. 48–54.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.029>
- [48] Hu X., Shi Y., Zhang Y., Zhu B., Zhang S., Huang W. Nanotubular TiO₂-supported amorphous Co–B catalysts and their catalytic performances for hydroformylation of cyclohexene // *Catal. Commun.* 2015. V. 59. P. 45–49.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.09.043>
- [49] Ahmed M., Sakthivel A. Covalent grafting of cobalt carbonyl cluster on functionalized mesoporous SBA-15 molecular sieve and its applications towards hydroformylation of 1-octene // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2016. V. 424. P. 85–90.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.016>
- [50] Hertrich M. F., Scharnagl F. K., Pews-Davtyan A., Kreyenschulte C. R., Lund H., Bartling S., Jackstell R., Beller M. Supported cobalt nanoparticles for hydroformylation reactions // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. N 21. P. 5534–5538.
<https://doi.org/10.1002/chem.201806282>
- [51] Zhao J., He Y., Wang F., Zheng W., Huo C., Liu X., Jiao H., Yang Y., Li Y., Wen X. Suppressing metal leaching in a supported Co/SiO₂ catalyst with effective protectants in the hydroformylation reaction // *ACS Catal.* 2020. V. 10. N 2. P. 914–920.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03228>
- [52] Zhao J., He Y., Wang F., Yang Y., Zheng W., Huo C., Jiao H., Yang Y., Li Y., Wen X. A recyclable CoGa intermetallic compound catalyst for the hydroformylation reaction // *J. Catal.* 2021. V. 404. P. 244–249.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.09.031>
- [53] Wei B., Liu X., Deng Y., Hua K., Chen J., Wang H., Sun Y. Efficient and stable Co/β-Mo₂C catalyst for hydroformylation // *ACS Catal.* 2021. V. 11. N 23. P. 14319–14327.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04022>
- [54] Wang H., Yuan H., Chen X., Wang X., Zhao K., Shi F. A Highly active N-doped carbon supported CoFe alloy

- catalyst for hydroformylation of C8 olefins // *J. Phys. Chem. C*. 2022. V. 126. N 1. P. 273–281. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09309>
- [55] Gong H., Zhao X., Qin Y., Xu W., Wei X., Peng Q., Ma Y., Dai S., An P., Hou Z. Hydroformylation of olefins catalyzed by single-atom Co(II) sites in zirconium phosphate // *J. Catal.* 2022. V. 408. P. 245–260. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.03.011>
- [56] Pat. US3420898A (publ. 1969). Single stage hydroformylation of olefins to alcohols.
- [57] Bungu P. N., Otto S. Bicyclic phosphines as ligands for cobalt catalysed hydroformylation. Crystal structures of [Co(Phoban[3.3.1]-Q)(CO)₃]₂ (Q = C₂H₅, C₅H₁₁, C₃H₆NMe₂, C₆H₁₁) // *Dalton Trans.* 2007. N 27. P. 2876–2887. <https://doi.org/10.1039/B702709E>
- [58] Wiese K. D., Obst D. Hydroformylation // *Catalytic carbonylation reactions. Topics in Organometallic Chemistry* / Ed. by M. Beller. 2014. V. 18. P. 1–33.
- [59] Beller M., Krauter J. G. E. Cobalt-catalyzed biphasic hydroformylation of internal short chain olefins // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 1999. V. 143. N 1–3. P. 31–39. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00360-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00360-4)
- [60] Haumann M., Koch H., Schomacker R. Hydroformylation in microemulsions: Conversion of an internal long chain alkene into a linear aldehyde using a water soluble cobalt catalyst // *Catal. Today*. 2003. V. 79–80. P. 43–49. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00041-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00041-5)
- [61] Dabbawala A., Parmar D. U., Bajaj H. C., Jasra R. V. CoCl₂(TPPTS)₂ catalyzed hydroformylation of 1-octene and 1-decene in the presence of surfactant and co-solvents in a biphasic medium // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2008. V. 282. N 1–2. P. 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.11.026>
- [62] Dabbawala A. A., Parmar J. N., Jasra R. V., Bajaj H. C., Monflier E. Cobalt catalyzed hydroformylation of higher olefins in the presence of chemically modified cyclodextrins // *Catal. Commun.* 2009. V. 10. N 14. P. 1808–1812. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.06.005>
- [63] Dabbawala A. A., Bajaj H. C., Bricout H., Monflier E. Biphasic hydroformylation of 1-octene catalyzed by cobalt complex of trisulfonated tris(biphenyl) phosphine // *Appl. Catal. A: General*. 2012. V. 413–414. P. 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.021>
- [64] Wu D., Zhang J., Wang Y., Jiang J., Jin Z. Aqueous/organic biphasic hydroformylation of 1-octene catalyzed by Co₂(CO)₈/Ph₂P(CH₂CH₂O)_nMe // *Appl. Organomet. Chem.* 2012. V. 26. N 12. P. 718–721. <https://doi.org/10.1002/aoc.2916>
- [65] Wu D., Wang Y., Li G., Jiang J., Jin Z. Thermoregulated phase-transfer cobalt catalyst for production of linear higher alcohols from C_{11–12} internal olefins in aqueous/organic biphasic system // *Catal. Commun.* 2014. V. 44. N 10. P. 54–56. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.06.029>
- [66] Roesle P., Durr C. J., Moller H. M., Cavallo L., Caporaso L., Mecking S. Mechanistic features of isomerizing alkoxy carbonylation of methyl oleate // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. N 42. P. 17696–17703. <https://doi.org/10.1021/ja307411p>
- [67] Zubiri M. R. I., Clarke M. L., Foster D. F., Cole-Hamilton D. J., Slawin A. M. Z., Woollins J. D. P–N bond formation as a route to a highly electron rich bidentate phosphine ligand and its application in homogenous catalysis // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001. N 7. P. 969–971. <https://doi.org/10.1039/B101656N>
-

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ СУЛЬФИДОСОДЕРЖАЩИХ РУД (обзор)

© И. С. Карabanов, Е. В. Сивцов*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190012, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

* E-mail: rheologyspb@gmail.com

Поступила в Редакцию 6 апреля 2022 г.

После доработки 14 июня 2022 г.

Принята к публикации 19 июля 2022 г.

Описано современное представление о механизме и особенностях термического разложения NH_4NO_3 . Проведен анализ влияния добавок различной природы на термическую стабильность NH_4NO_3 . Показаны различные механизмы окисления и последующего растворения пирита сульфидосодержащих руд в грунтовых водах и его воздействие на NH_4NO_3 , являющийся основным компонентом эмульсионных взрывчатых веществ, а также механизм автокаталитического разложения NH_4NO_3 в присутствии солей железа(II). Рассмотрены методы ингибирования разложения NH_4NO_3 , призванные увеличить его стабильность при хранении и в условиях применения при разработке сульфидосодержащих руд.

Ключевые слова: нитрат аммония; термическая стабильность; сульфидный грунт; пирит

DOI: 10.31857/S0044461822050036, EDN: DILWBE

Введение

NH_4NO_3 получил широкое применение в конце XIX–начале XX века в качестве сельскохозяйственно-го удобрения с высоким содержанием азота. В это же время NH_4NO_3 стал применяться как перспективная добавка в составах предохранительных взрывчатых веществ с низкой температурой продуктов взрыва [1, 2]. В 1867 г. шведскими химиками N. Ohlson и N. Norrbein [3] были предложены взрывчатые смеси, изготовленные из NH_4NO_3 и различных горючих веществ, получивших в дальнейшем название аммонитов. Однако в связи с массовым применением динамита в горнодобывающей промышленности широкого применения аммониты не нашли.

Внимание исследователей к NH_4NO_3 как мощному взрывчатому веществу обратилось после серии техногенных катастроф (Оппау, Германия, 1921; Техас-

Сити, США, 1947; Брест, Франция, 1947, Тулуза, Франция, 2001; Уэст, США, 2013; Бейрут, Ливан, 2020) [4, 5], произошедших при хранении и транспортировке удобрений на его основе. Последовавшее тщательное исследование химии и термического поведения NH_4NO_3 привело к формированию комплекса новых данных для решения технических задач применения NH_4NO_3 в качестве основного компонента взрывчатых веществ.

Начиная с 50-х годов XX века в мировой горнодобывающей промышленности получили распространение смесевые взрывчатые составы на основе гранулированной аммиачной селитры и дизельного топлива. В 1969 г. Harald F. Bluhm были описаны и запатентованы воспроизводимые способы получения нового типа взрывчатых веществ — эмульсионных взрывчатых веществ [6]. Основой эмульсионных взрывчатых веществ является обратная высококонцентрированная

эмульсия, обладающая уникальными реологическими свойствами, выражающимися прежде всего в структурном стекловании [7], которая представляет собой микроскопические капли пересыщенного водного раствора (75–82%) NH_4NO_3 в среде углеводородного горючего (минеральные масла, дизельное топливо, мазут и т. д.).

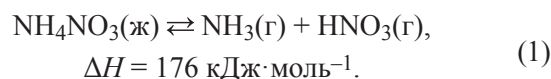
Высокая водоустойчивость, большая поверхность контакта горючего с топливом, относительная безопасность применения, механизация зарядки и низкая стоимость обеспечивают высокую потребность современной промышленности в аммиачно-селитренных взрывчатых веществах. В 2021 г. в России было произведено всего 2 453 281 т промышленных взрывчатых веществ, из них эмульсионных на основе аммиачной селитры (наливных и патронированных) — 1 887 774 т (77% от общего количества).^{*} Анализ тенденции развития мировой горной промышленности также показывает рост потребления промышленных взрывчатых веществ за счет внедрения эмульсионных взрывчатых составов и смесевых взрывчатых составов на основе гранулированной аммиачной селитры и дизельного топлива [8]. Серьезной проблемой при разработке горных пород с применением промышленных взрывчатых веществ на основе NH_4NO_3 является возможность его взаимодействия с сульфидами, содержащимися в разрабатываемой породе. Такие породы в специальной литературе имеют название «реактивная порода», которое употребляется именно для обозначения сульфидосодержащих руд наравне с термином «горячий грунт» или «горячий массив». При контакте с NH_4NO_3 компоненты таких пород взаимодействуют с ним, что сопровождается разогревом и преждевременным взрывом.

Высокая потребность в промышленных взрывчатых веществах на основе NH_4NO_3 создает необходимость в исследовании подобного рода систем в целях повышения безопасности применения, хранения и транспортировки. Взрыв на складе предприятия Azote de France (Тулуза, Франция, 2001) [4, 5], взрыв в карьере Лебединского горно-обогатительного комбината (Россия, 1994) [9] и ряд других инцидентов говорят о том, что остается ряд нерешенных проблем в оценке термической стабильности NH_4NO_3 и составов на его основе [10].

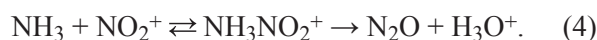
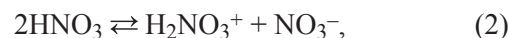
Цель обзора — обобщение современных взглядов на механизм термической деструкции NH_4NO_3 как основного компонента промышленных взрывчатых веществ, влияния на него добавок различной природы, которые могут быть внесены намеренно для придания необходимых качеств продукту, так и попадать в него из внешней среды при случайном смешении, и главным образом сульфидосодержащих пород, таких как пирит.

Термическая стабильность нитрата аммония

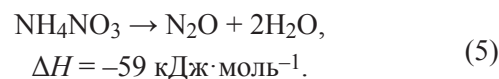
Современный взгляд на реакции, протекающие при термическом распаде NH_4NO_3 , описан в работах [11–14]. NH_4NO_3 плавится при 170°C , при этой же температуре начинается его разложение [11]:



При температурах от 170 до 280°C образование HNO_3 и дальнейшая реакция с переносом протона ведет к серии взаимодействий, описывающих ионный процесс разложения NH_4NO_3 :



Итоговое уравнение реакции:

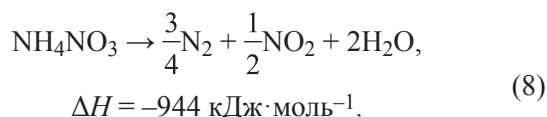
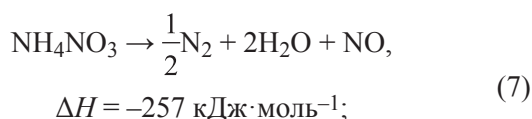


Лимитирующей стадией, определяющей скорость всего процесса термического разложения, является реакция образования NO_2^+ [уравнения (2), (3)] [12, 15]. Из этого следует, что повышение кислотности среды должно облегчать образование NO_2^+ и катализировать процесс разложения. Установлено [11], что введение NH_3 и H_2O ингибирует реакцию разложения, в то время как HNO_3 и NH_4HSO_4 являются катализаторами разложения NH_4NO_3 .

Помимо основной реакции, ведущей к образованию N_2O , имеют место побочные реакции с выделением N_2 [11, 14]:



^{*} Отчет «База производителей промышленных взрывчатых веществ в Российской Федерации, 2021 год», ООО «Центр инвестиционно-промышленного анализа и прогноза», 01.06.2022.



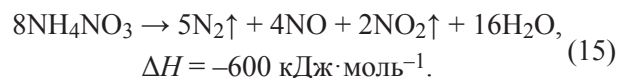
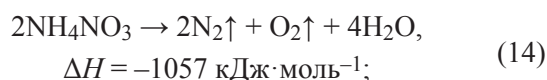
Точное определение энергии активации процесса разложения NH_4NO_3 является сложной задачей, так как необходимо учитывать температурные зависимости констант скоростей реакции и констант равновесия всех реакций, указанных в уравнениях (1)–(6). Поэтому в литературе значения разнятся в широких пределах от 86.2 до 206 кДж·моль⁻¹ в зависимости от условий эксперимента и применяемой техники измерения [13, 14].

При температурах выше 290°C механизм радикального разложения NH_4NO_3 становится доминирующим. Он основан на гомолитическом разложении HNO_3 [11, 16] и протекает по следующей схеме:



Лимитирующей стадией является образование HO^\bullet [уравнение (10)]. Переход от ионного механизма к радикальному не является одномоментным. Параллельно идут реакции по обоим механизмам, но с повышением температуры вклад радикальных реакций возрастает. При температуре выше 320°C энергия активации процесса достигает 181–193 кДж·моль⁻¹, что соответствует гомолитическому разрыву связи N—O в HNO_3 [уравнение (10)]. Примечательно, что на скорость процесса, протекающего по радикальному механизму, введение NH_3 , H_2O и HNO_3 не оказывает значительного эффекта.

При внезапном нагреве NH_4NO_3 происходят быстрые экзотермические реакции горения и взрыва [17] по следующим уравнениям:

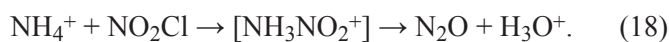
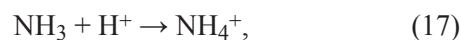


Влияние добавок на термическую стабильность нитрата аммония

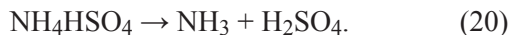
Значительное влияние на термическую стабильность NH_4NO_3 оказывают различные добавки органических и неорганических соединений. Условно их можно разделить на две большие группы: промоторы и ингибиторы. Промоторы оказывают каталитический эффект, снижая температуру начала разложения NH_4NO_3 . Промоторами разложения NH_4NO_3 являются, например, взрывчатые вещества (нитроцеллюлоза, ароматические нитросоединения) и невзрывчатые вещества (сера, уголь, мука, минеральное масло, FeS_2 , Zn , Cd , Cu , BaCl_2 , NH_4Cl , NaCl , KCl , CaCl_2 , NaClO_4 , катионы Cr , Fe , Al , неорганические кислоты, такие как H_2SO_4 и HCl , многие органические соединения) [14, 18–20].

Ингибиторы повышают температуру начала разложения, тем самым повышают термическую стабильность NH_4NO_3 . Это может быть нейтральное вещество, являющееся инертным разбавителем и не принимающее участия в реакциях разложения NH_4NO_3 . Такое действие оказывают применяющиеся в составе эмульсионных взрывчатых веществ сульфаты, фосфаты и карбонаты натрия, калия, аммония и кальция, натриевые соли слабых кислот (уксусной, муравьиной, щавелевой и фтороводородной), а также органические амины, карбамид, оксалаты, соли гуанидина и др.

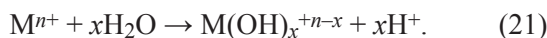
Предложены механизмы действия в качестве промоторов некоторых соединений. Так, действие хлоридов объясняется влиянием на процесс генерации интермедиата — нитрамина $[\text{NH}_3\text{NO}_2^+]$ [21]. Такой процесс характеризуется меньшей энергией активации, чем (4), а значит, термодинамически более выгоден.



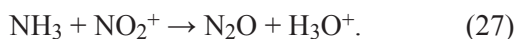
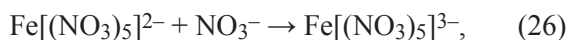
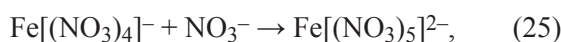
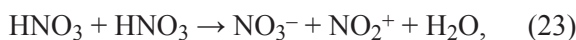
Действие H_2SO_4 основано на том, что, будучи сильной кислотой, она вытесняет HNO_3 из NH_4NO_3 с образованием NH_4HSO_4 , способствуя накоплению свободной HNO_3 и ускорению процесса разложения.



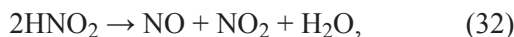
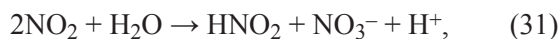
Ускорение разложения NH_4NO_3 в присутствии Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} объясняется ассоциацией молекул воды с такими катионами, сопровождающейся высвобождением H^+ и понижением pH среды, которое тем выше, чем больше плотность поверхностного заряда катиона [19]:



Предложена схема влияния ионов Fe^{3+} на термостабильность NH_4NO_3 на примере каталитического действия $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при термическом распаде NH_4NO_3 , согласно которой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, являясь кислотой Льюиса, достаточно легко образует комплексы с NO_3^- и таким образом способствует накоплению в реакционной массе свободного NO_2^+ , который окисляет NH_3 [уравнения (22)–(27)] [22].



Иной механизм катализа реализуется с участием FeSO_4 [23, 24]. Так как HNO_3 является окислителем, присутствие $\text{Fe}(\text{II})$ приводит к серии окислительно-восстановительных реакций, а сам процесс является автокаталитическим. Протекающие в растворе реакции описываются уравнениями (28)–(34):

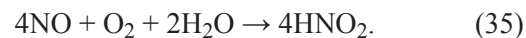


Накопление NO в растворе происходит за счет образования комплекса FeNO^{2+} при взаимодействии Fe^{2+} с NO [25]:



Автокатализ происходит за счет регенерирования HNO_2 по уравнениям (29) и (33). Скорость реакции (33) оказывает значительное влияние на скорость всего процесса. Также отмечается, что HNO_2 , накапливаясь в растворе благодаря автокатализу, вступает в быструю реакцию диспропорционирования (32), минуя реакцию (30) [23]. На этом этапе автокатализ прекращается и наблюдается быстрое потребление NO . Отмечается, что ингибирующее действие на данный процесс оказывает присутствие кислорода (окисление NO до NO_2) и введение 0.0014 М NaN_3 .

Главной причиной автокаталитического характера реакции FeSO_4 с HNO_2 (30) в присутствии кислорода воздуха является регенерация HNO_2 [24]:

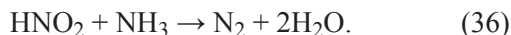


Источниками водных растворов сульфатов железа в геологических структурах обычно выступают сульфиды — пирит, халькопирит, арсенопирит и др., среди которых FeS_2 является наиболее распространенным.

Среди ингибиторов можно отметить слабые кислоты, а также сульфаты, фосфаты и карбонаты с различными противоионами [18, 26]. Механизм ингибирования основан на генерации в растворе анионов слабых кислот, которые, связываясь с H^+ , не позволяют быстро накапливаться HNO_3 . Таким образом, они служат некоторым буфером в системе. И чем больше масса добавки, тем больше повышается температура начала разложения NH_4NO_3 [14]. Подобный механизм ингибирующего действия характерен для аминов, в том числе карбамида, и связан с их способностью связывать H^+ , повышая таким образом pH среды, и тормозить накопление HNO_3 [27].

Влияние углеводов исследовано на примере смесей на основе гранулированной аммиачной селитры и дизельного топлива и эмульсионных взрывчатых веществ. Составы на основе гранулированной аммиачной селитры и дизельного топлива представляют собой механическую смесь порошка/гранул NH_4NO_3 , покрытую пленкой углеводородного топлива (дизельное топливо, мазут, промышленное масло и т. д.). Установлено, что термическая стабильность такой смеси несколько выше чистой аммиачной се-

литры [28]. Это связывают с тем, что выделяемая при разложении HNO_3 расходуется на нитрование органического топлива, которое затем окисляется до альдегидов, кетонов и в конце концов до CO_2 . Таким образом, HNO_3 восстанавливается до HNO_2 и, реагируя с NH_3 , выделяет N_2 вместо N_2O , что несколько изменяет соотношение газов в продуктах разложения. Накапливающийся NH_3 в свою очередь тормозит процесс разложения NH_4NO_3 :



Также обнаружено, что минеральное масло в отличие от чистого додекана, тетрадекана и мезитилена снижает термическую стабильность NH_4NO_3 . Авторы [12, 29] связывают это с тем, что коммерческие масла содержат нелинейные углеводороды.

Эмульсионные взрывчатые вещества проявляют еще большую термическую стабильность благодаря наличию в их составе воды. Первым этапом разложения при нагреве эмульсионных взрывчатых веществ является испарение воды и углеводородов, составляющих дисперсионную среду эмульсий. Термическое разложение NH_4NO_3 начинается позже [5, 30]. Еще одним преимуществом является эмульгированное состояние солевого раствора, препятствующее высыханию раствора и концентрированию NH_4NO_3 , что приводит к задержке начала разложения [12].

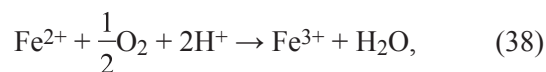
Не менее важную роль играет и природа применяемого эмульгатора. Применение фосфатидов в качестве стабилизаторов эмульсии значительно снижает ее термическую стабильность [29]. Начало реакции зафиксировано при 130°C . Перспективным поэтому является поиск эмульгаторов, повышающих термостабильность эмульсионных взрывчатых веществ.

Механизм окисления и растворения пирита в рудничных водах

При разработке месторождений железа, меди, цинка, свинца, серебра, других руд часто приходится сталкиваться с пиритом в качестве сопутствующей породы. В пласте горной породы, без доступа влаги и кислорода воздуха, этот минерал не представляет опасности ввиду отсутствия экзотермических реакций со средой. Однако при попадании проточной воды и проникновении кислорода воздуха минерал подвергается окислению и растворению в воде, в результате чего при заполнении скважины эмульсионными взрывчатыми составами NH_4NO_3 оказывается в контакте с Fe^{2+} и Fe^{3+} . Такое возможно, в частно-

сти, при разработке рудных месторождений — бурение скважин в горном массиве обеспечивает доступ грунтовых вод и атмосферного воздуха к мелкоизмельченному буровому шламу и всему массиву через трещины. В результате окисления и последующего растворения пирита в рудничные воды попадают FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, тиосульфаты, H_2SO_4 , H_2SO_3 , а pH падает до значений 2–3 [31]. При $\text{pH} < 7$ роль O_2 в окислении пирита не столь значительна, как ионов Fe^{3+} , образующихся на начальной стадии окисления или содержащихся изначально в качестве примесей [32].

Механизм окисления пирита представлен реакциями (37)–(40) [33]. Изначально наблюдается медленное окисление пирита O_2 воздуха в присутствии H_2O , тогда как следующие стадии являются быстрыми.



Хотя Fe^{3+} в нейтральной среде гидролизует, образуя нерастворимый гидроксид, выделяемые в реакциях (34), (37) H^+ переводят Fe^{3+} в раствор, где они окисляют FeS_2 .



Реакция (40) на 2–3 порядка быстрее (37) и продуцирует в 8 раз больше протонов, что является причиной автокатализа процесса окисления пирита.

Окисление пирита ускоряется бактериями *Acidithiobacillus ferrooxidans* [34], в присутствии которых на поверхности пирита скорость окисления на несколько порядков выше [35]. Роль бактерий заключается в связывании внеклеточными белковыми структурами Fe^{3+} . Повышение их концентрации в приповерхностном слое поддерживает высокий электрохимический потенциал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и ускоряет окисление пирита.

Таким образом, при контакте атмосферного воздуха и рудничных вод с сульфидосодержащими породами протекает ряд реакций, результатом которых является образование кислых рудничных вод, содержащих ионы Fe , H_2SO_4 , оксиды серы, тиосульфаты и т. д. Феномен реактивных пород несет в себе большую опасность при добыче, требует особых процедур кон-

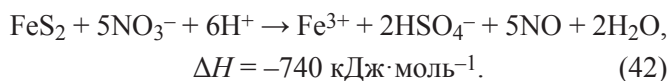
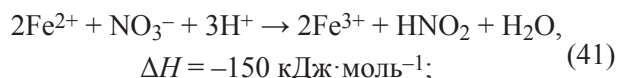
троля выполняемых работ, а также особых составов взрывчатых веществ.*

На скорость окисления оказывает влияние температура, содержание воды и степень измельченности пирита. Очевидно, чем больше поверхность контакта пирита с H_2O и O_2 , тем быстрее будет окисление, сопровождаемое растворением. Мелкоизмельченный пирит образуется, например, при бурении скважин. Последующее заполнение скважин аммиачно-селитренными взрывчатыми веществами ведет к их взаимодействию с продуктами окисления.

Взаимодействие сульфидосодержащих пород с взрывчатыми веществами на основе нитрата аммония

Первые исследования совместимости аммиачной селитры с сульфидными породами были проведены во второй половине XX века [36–39]. Отмечалось, что смешение пирита с NH_4NO_3 резко снижает начальную температуру, энергию активации процесса разложения NH_4NO_3 и ведет к быстрой экзотермической реакции, вплоть до детонации [40, 41]. Стоит отметить, что процесс взаимодействия не является мгновенным. В зависимости от конкретных условий быстрая экзотермическая реакция может произойти через несколько часов или дней после перемешивания.**

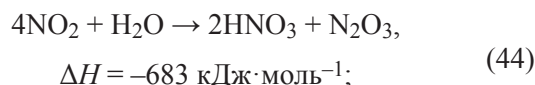
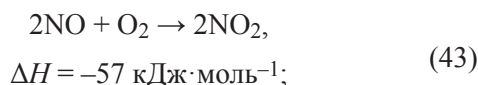
Значительный вклад в понимание этого процесса внес Rumball J. A. [42]. Он предложил трехстадийный процесс взаимодействия NH_4NO_3 с увлажненным пиритом. На первом этапе (иницирование) происходит восстановление NO_3^- до HNO_2 и NO пиритом и Fe^{2+} (41), (42). Протекание начальной стадии сложно зафиксировать, так как эти реакции при температуре хранения NH_4NO_3 (менее $50^\circ C$) характеризуются низкими скоростями [43], и повышение температуры может составлять лишь $2^\circ C$.



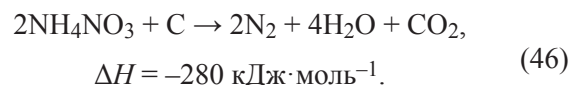
Генерируемые Fe^{3+} окисляют пирит (40), а накапливаемые HNO_2 и NO в виде $FeNO_2^+$ [23, 44] явля-

ются катализаторами дальнейшего быстрого саморазогрева системы.

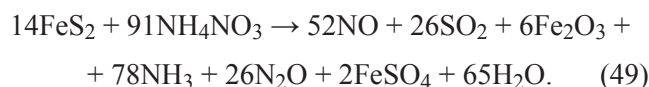
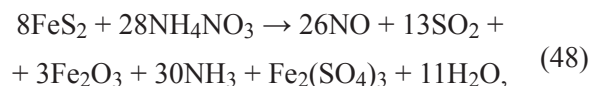
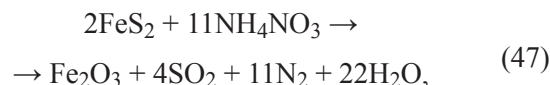
Второй этап, или переходный этап, начинается, когда содержание HNO_2 и NO достигает некоторой концентрации, достаточной для протекания более быстрых реакций с их участием. Температура смеси при этом быстро поднимается до $450^\circ C$, выделяемый NO_2 , вспенивая систему, понижает теплопроводность смеси и способствует локальному перегреву [45]. Реакции, протекающие на данном этапе, представлены уравнениями (43)–(45).



Очень быстро выделяемой теплоты становится достаточно для протекания прямой реакции между NH_4NO_3 и горючими материалами, т. е. воспламенения и взрыва (третья стадия).



В литературе встречается несколько вариантов суммарного уравнения реакции пирита с NH_4NO_3 [30, 46, 47]:



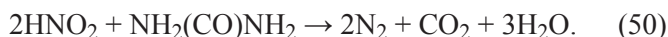
Исследованы электрохимические процессы, протекающие на поверхности пирита в контакте с электролитом, содержащим NH_4NO_3 [48]. Полученные результаты позволяют предположить, что восстановление NO_3^- происходит не только в растворе электролита, но и на поверхности твердой фазы.

* Australian Explosives Industry and Safety Group Inc. Code of practice. Elevated temperature and reactive ground. Ed. 5 // AEISG, April, 2020.

** Там же.

В связи с опасными последствиями преждевременной детонации скважинных зарядов ведется работа по поиску эффективных и доступных ингибиторов, которые можно было бы вводить в состав взрывчатых веществ [9, 30, 43, 49–51]. Основной упор исследований направлен на увеличение времени первой, инициирующей стадии, поэтому необходимо бороться с накоплением таких интермедиатов, как HNO_3 , HNO_2 , NO , FeNO^{2+} , NO_2 . Среди описанных выше соединений этим требованиям соответствуют CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , уротропин, карбамид. На практике высокую эффективность показал карбамид. Применение мела для увеличения pH грунтовых вод, несмотря на его доступность, оказалось малоэффективным, так как в нейтральной и щелочной среде происходит пассивация поверхности CaCO_3 выделяемым при гидролизе солей Fe(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Применение уротропина и карбамида изначально связывали с присущей аминам щелочной реакцией в водных средах [27], однако последние исследования доказывают иной механизм действия, основанный на связывании выделяемой HNO_2 [44, 52–58]:



Также обнаружено, что добавление пористых материалов (цеолит А, гидротальцит, каолин), способных поглощать окислы азота при протекании первой и второй стадий, тормозит общий ход реакции [59]. Есть свидетельства эффективности применения уротропина [27], однако его применение ограничено, так как он является прекурсором гексогена. Следует отметить, что действие применяемых ингибиторов является временным. Ингибитор либо расходуется в реакции (мел, мочевины, уротропин), либо достигает насыщения и перестает действовать (пористые материалы). Их применение лишь увеличивает время стадии инициирования. Поэтому исследование более эффективных механизмов ингибирования взаимодействия пирита и NH_4NO_3 является предметом будущих исследований.

Заключение

При разработке сульфидосодержащих руд с использованием промышленных взрывчатых веществ на основе NH_4NO_3 необходимо учитывать ряд факторов, способных промотировать его разложение по механизмам, отличным от общеизвестной схемы термического распада NH_4NO_3 . Процесс растворения сульфидных руд и их взаимодействия с NH_4NO_3

носит многостадийный, автокаталитический характер. Повышенная температура, наличие влаги, ацидофильных бактерий, а также степень измельчения создают идеальные условия для окисления сульфидов и их перехода в растворимое состояние. Присутствие Fe^{2+} и Fe^{3+} представляет серьезную опасность при хранении и использовании NH_4NO_3 .

Главную роль в процессе разложения NH_4NO_3 играют интермедиаты HNO_3 , HNO_2 , NO , NO_2 и в особенности FeNO^{2+} . Способы ингибирования разложения NH_4NO_3 носят временный характер и основаны на поглощении оксидов азота и HNO_2 , выделяемых на этапе инициирования. Поиск эффективного способа поглощения или связывания ключевых интермедиатов-катализаторов является первоочередной задачей при разработке новых ингибирующих добавок.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье

Информация об авторах

Карabanов Илья Сергеевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9287-8782>

Сивцов Евгений Викторович, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9423-7011>

Список литературы

- [1] *Mahadevan E. G.* Ammonium nitrate explosives for civil applications: Slurries, emulsions and ammonium nitrate fuel oils. John Wiley & Sons, 2013. P. 113–155.
- [2] *Wang X.* Emulsion explosives. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994. P. 2.
- [3] *Дубнов Л. В., Бахаревиц Н. С., Романов А. И.* Промышленные взрывчатые вещества. М.: Недра, 1988. С. 17.
- [4] *Pittman W., Han Z., Harding B., Rosas C., Jiang J., Pineda A., Sam Mannan M.* Lessons to be learned from an analysis of ammonium nitrate disasters in the last 100 years // J. Hazard. Mater. 2014. V. 280. P. 472–477. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.037>
- [5] *Fabiano B., Kersten R. J. A., Barbucci A., Boers M. N.* Experimental and theoretical approach to the assessment of stability criteria for safe transport of ammonium nitrate based emulsions // Chem. Biochem. Eng. Q. 2013. V. 27. N 3. P. 307–317.
- [6] *Колганов Е. В.* Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества — 1-я книга (Составы и свойства) / Е. В. Колганов, В. А. Соснин. Дзержинск

- Нижегородской обл.: Изд-во ГосНИИ «Кристалл», 2009. С. 17.
- [7] *Zhao H., Wu J., Xu M., Zhang K.* Advances in the rheology of emulsion explosive // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 336. ID 116854. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116854>
- [8] *Соснин В. А., Межеряцкий С. Э.* Состояние и перспективы развития промышленных взрывчатых веществ в России и за рубежом // *Вестн. технол. ун-та.* 2016. Т. 19. № 19. С. 84–89.
- [9] *Пупков В. В., Маслов И. Ю., Бачурин Л. В., Лебедев С. М., Котьяшов В. С., Перепелицын А. И.* Оценка химической совместимости промышленных ВВ с разрабатываемыми породами // *Безопасность труда в пром-сти.* 2004. № 4. С. 37–40.
- [10] *Due-Hansen M. E., Dullum O.* Review and analysis of the explosion accident in Drevja, Norway: A consequence of fire in a mobile explosives manufacturing unit (MEMU) carrying precursors for the on-site production of bulk explosives // *Safety Sci.* 2017. V. 96. P. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2017.03.003>
- [11] *Brower K. R., Oxley J. C., Tewari M.* Evidence for homolytic decomposition of ammonium nitrate at high temperature // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. N 10. P. 4029–4033. <https://doi.org/10.1021/j100347a033>
- [12] *Oxley J. C., Kaushik S. M., Gilson N. S.* Thermal decomposition of ammonium nitrate-based composites // *Thermochim. Acta.* 1989. V. 153. P. 269–286. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)85441-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)85441-3)
- [13] *Gunawan R., Zhang D.* Thermal stability and kinetics of decomposition of ammonium nitrate in the presence of pyrite // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 165. N 1–3. P. 751–758. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.054>
- [14] *Han Z., Sachdeva S., Papadaki M. I., Sam Mannan M.* Ammonium nitrate thermal decomposition with additives // *J. Loss Prev. Process Ind.* 2015. V. 35. P. 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.10.011>
- [15] *Babrauskas V., Leggett D.* Thermal decomposition of ammonium nitrate // *Fire Mater.* 2020. V. 44. N 2. P. 250–268. <https://doi.org/10.1002/fam.2797>
- [16] *Izato Y., Miyake A.* Kinetic analysis of the thermal decomposition of liquid ammonium nitrate based on thermal analysis and detailed reaction simulations // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 134. N 1. P. 813–823. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-018-7322-8>
- [17] *Chaturvedi S., Dave P. N.* Review on thermal decomposition of ammonium nitrate // *J. Energ. Mater.* 2013. V. 31. N 1. P. 1–26. <https://doi.org/10.1080/07370652.2011.573523>
- [18] *Oxley J. C., Smith J. L., Rogers E., Yu M.* Ammonium nitrate: Thermal stability and explosivity modifiers // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 384. N 1–2. P. 23–45. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00775-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00775-4)
- [19] *Oxley J. C., Kaushik S. M., Gilson N. S.* Thermal stability and compatibility of ammonium nitrate explosives on a small and large scale // *Thermochim. Acta.* 1992. V. 212. P. 77–85. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)80222-I](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)80222-I)
- [20] *Kramarczyk B., Pytlik M., Mertuszka P., Jaszcz K., Jarosz T.* Novel sensitizing agent formulation for bulk emulsion explosives with improved energetic parameters // *Materials.* 2022. V. 15. ID 900. <https://doi.org/10.3390/ma15030900>
- [21] *Sun J., Sun Z., Wang Q., Ding H., Wang T., Jiang C.* Catalytic effects of inorganic acids on the decomposition of ammonium nitrate // *J. Hazard. Mater.* 2005. V. 127. N 1–3. P. 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.028>
- [22] *Xu Z., Liu D., Hu Y., Ye Z., Wei Y.* Influence of iron ion on thermal behavior of ammonium nitrate and emulsion explosives // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2010. V. 7. N 1. P. 77–93.
- [23] *Epstein I. R., Kustin K., Warshaw L. J.* A kinetics study of the oxidation of iron (II) by nitric acid // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. N 11. P. 3751–3758. <https://doi.org/10.1021/ja00531a015>
- [24] *Gok O.* Catalytic oxidation mechanism of oxy-nitrogen species (NO_x) in FeSO₄ electrolyte // *Nitric Oxide.* 2011. V. 25. N 1. P. 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.niox.2011.05.003>
- [25] *Riordan E., Minogue N., Healy D., O'Driscoll P., Sodeau J. R.* Spectroscopic and optimization modeling study of nitrous acid in aqueous solution // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. N 5. P. 779–786. <https://doi.org/10.1021/jp040269v>
- [26] *Menicacci E., Rotureau P., Fayet G., Adamo C.* Toward the mechanistic understanding of the additives' role on ammonium nitrate decomposition: Calcium carbonate and calcium sulfate as case studies // *ACS Omega.* 2020. V. 5. N 10. P. 5034–5040. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03964>
- [27] *Коваленко И. Л., Курпин В. П.* Ингибирование взаимодействия пирита с аммиачноселитренными взрывчатыми веществами // *Сучасні ресурсоенергозберігаючі технології гірничого виробництва.* 2013. № 1. С. 84–91.
- [28] *Turcotte R., Lightfoot P. D., Fouchard R., Jones D. E. G.* Thermal hazard assessment of AN and AN-based explosives // *J. Hazard. Mater.* 2003. V. 101. N 1. P. 1–27. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00114-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00114-6)
- [29] *Wang S., Xu Z. X., Wang Q.* Thermal decomposition mechanism of emulsion explosives with phosphatide // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 124. N 2. P. 1053–1062. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5187-7>

- [30] Xu Z. X., Wang Q., Fu X. Q. Thermal stability and mechanism of decomposition of emulsion explosives in the presence of pyrite // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 300. P. 702–710. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.069>
- [31] Johnson D. B., Hallberg K. B. Acid mine drainage remediation options: A review // *Sci. Total Environ.* 2005. V. 338. N 1–2. P. 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>
- [32] Чернышева И. В. Механизм окисления пирита в водных растворах. Исследование in situ методом ИК-Фурье-спектроскопии // *Электрохимия.* 2004. Т. 40. № 1. С. 81–90 [Chernyshova I. V. Pyrite oxidation mechanism in aqueous solutions: An in situ FTIR study // *Russ. J. Electrochem.* 2004. V. 40. N 1. P. 69–77. <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000012077.98531.fe>].
- [33] Migaszewski Z. M., Galuszka A., Paslawski P., Starnawska E. An influence of pyrite oxidation on generation of unique acidic pit water: A case study, podwiśniówka quarry, Holy Cross Mountains (South-Central Poland) // *Pol. J. Environ. Stud.* 2007. V. 16. N 3. P. 407–421.
- [34] Fowler T. A., Holmes P. R., Crundwell F. K. Mechanism of pyrite dissolution in the presence of thiobacillus ferrooxidans // *Appl. Environ. Microbiol.* 1999. V. 65. N 7. P. 2987–2993. <https://doi.org/10.1128/AEM.65.7.2987-2993.1999>
- [35] Fantauzzi M., Licheri C., Atzei D., Loi G., Elsener B., Rossi G., Rossi A. Arsenopyrite and pyrite bioleaching: Evidence from XPS, XRD and ICP techniques // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 401. N 7. P. 2237–2248. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5300-0>
- [36] Forshey D. R., Ruhe T. C., Mason C. M. The reactivity of ammonium nitrate-fuel oil with pyrite-bearing ores // US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1968. TN23.U7, N 7187. 10 p.
- [37] Miron Y., Mason C. M., Watson R. W. Reactivity of aluminized ANFO with pyrite-bearing ores // US Department of the Interior, Bureau of Mines, Investigative Report. 1976. N 8157. 25 p.
- [38] Miron Y., Ruhe T. C., Watson R. W. Reactivity of ANFO with pyrite containing weathering products // US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1979. N 8373. 24 p.
- [39] Miron Y., Ruhe T. C., Hay J. E. Reactivity of ANFO with pyrite containing weathering products: evaluation of additional inhibitors // US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1982. N 8727. 14 p.
- [40] Xie X.-H., Feng Y.-Q., Liu S.-H., Zhu J. Thermal behavior and stability of emulsion explosives in the presence of ferrous ion // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 139. N 6. P. 999–1006. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08494-0>
- [41] Zhixiang X., Liu D., Hu Y., Ye Z., Wei Y. Influence of iron ion on thermal behavior of ammonium nitrate and emulsion explosives // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2010. V. 7. N 1. P. 77–93. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116854>
- [42] Rumball J. A. The interaction of partially weathered sulphides in the Mt McRae Shale formation with ammonium nitrate: Theses. Murdoch University, 1991.
- [43] Айнбиндер Г. И., Демчишин М. Д., Печурина Д. С., Зевакин М. А., Полетаев Н. Л., Соснин В. А. Исследование химической совместимости Грамотола Т-20 и Граммонита ТММ с вмещающими горными породами и внутрискважинными водами подземного рудника ПАО «Гайский ГОК» // *Безопасность труда в пром-сти.* 2016. № 4. С. 47–52.
- [44] Djerdjev A. M., Priyananda P., Gore J., Beattie J., Neto C., Hawkett B. S. The mechanism of the spontaneous detonation of ammonium nitrate in reactive grounds // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. N 1. P. 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.003>
- [45] Priyananda P., Djerdjev A. M., Gore J., Neto C., Beattie J., Hawkett B. S. Premature detonation of an NH₄NO₃ emulsion in reactive ground // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 283. P. 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.070>
- [46] Nakamura H., Iwasaki M., Sato S., Hara Y. The reaction of ammonium nitrate with pyrite // *J. Hazard. Mater.* 1994. V. 36. N 3. P. 293–303. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)85021-6](https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)85021-6)
- [47] Gunawan R., Freij S., Zhang D., Beach F., Littlefair M. A mechanistic study into the reactions of ammonium nitrate with pyrite // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61. N 17. P. 5781–5790. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.04.044>
- [48] Conroy G., Robinson K., Beach F., Donne S. W. Electrochemical characterization of the interaction between ammonium nitrate and reactive ground // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 328. ID 135080. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135080>
- [49] Петров Е. А., Савин П. И. Влияние мочевины на термическую стабильность аммиачно-селитренных взрывчатых веществ в сульфидных средах // *Вестник научного центра по безопасности работ в угольной пром-сти.* 2014. № 1. С. 158–160.
- [50] Петров Е. А., Тамбиев П. Г., Савин П. И., Бычин Н. В. Исследование термической стабильности аммонита и гранэмита в сульфидных рудах // *Горн. журн. Казахстана.* 2014. № 4. С. 18–20.
- [51] Савин П. И. Стабилизация эмульсионных взрывчатых веществ в сульфидных рудах // *Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой пром-сти.* 2015. С. 113–116.
- [52] Shaw W. H. R., Bordeaux J. J. The decomposition of urea in aqueous media // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. V. 77. N 18. P. 4729–4733. <https://doi.org/10.1021/ja01623a011>

- [53] *Fitzpatrick J., Meyer T. A., O'Neill M. E., Williams D. L. H.* Comparison of the reactivity of nine nitrous acid scavengers // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1984. N 5. P. 927–932.
<https://doi.org/10.1039/P29840000927>
- [54] *Lasalle A., Roizard C., Midoux N., Bourret P., Dyens P. J.* Removal of nitrogen oxides (NO_x) from flue gases using the urea acidic process: Kinetics of the chemical reaction of nitrous acid with urea // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992. V. 31. N 3. P. 777–780.
<https://doi.org/10.1021/ie00003a020>
- [55] *Singireddy S., Gordon A. D., Smirnov A., Vance M. A., Schoonen M. A. A., Szilagyi R. K., Strongin D. R.* Reduction of nitrite and nitrate to ammonium on pyrite // *Origins Life Evol. Biospheres*. 2012. V. 42. N 4. P. 275–294. <https://doi.org/10.1007/s11084-012-9271-8>
- [56] *Briggs T. J., Kelso Ian J.* Ammonium nitrate-sulfide reactivity at the Century Zn-Pb-Ag mine, northwest Queensland, Australia // *Explor. Min. Geol.* 2001. V. 10. N 3. P. 177–190.
<https://doi.org/10.2113/0100177>
- [57] *Wang X. H., Li X., Yan H., Qu Y., Sun G. L., Xie X., Zhang Y. J.* Research of thermal decomposition kinetic characteristic of emulsion explosive base containing Fe and Mn elements // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. V. 91. N 2. P. 545–550.
<https://doi.org/10.1007/s10973-007-8433-9>
- [58] Pat. WO2019136515A1 (publ. 2019). Explosive compositions for use in reactive ground and related methods.
- [59] *Djerdjev A. M., Priyananda P., Gore J., Beattie J. K., Neto C., Hawkett B. S.* Safer emulsion explosives resulting from NO_x inhibition // *Chem. Eng. J.* (Amsterdam, Neth.). 2021. V. 403. ID 125713.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125713>
-

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В САЖЕНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА

© В. О. Кудышкин^{1,*}, Н. И. Бозоров¹, Р. Х. Мадиев^{2,**}, Н. Ш. Ашуров¹,
Н. Р. Ашуров¹, С. Ш. Рашидова¹

¹ Институт химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан,
100128, Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Кодир, д. 7б

² ООО «Шуртанский газохимический комплекс»,
131300, Узбекистан, Кашкадарьинская обл., Гузарский р-н, пос. Шуртан
E-mail: * persival2015@yandex.ru; polymer@academy.uz; ** tech_group@sgcc.uz

Поступила в Редакцию 22 апреля 2022 г.

После доработки 15 июля 2022 г.

Принята к публикации 31 июля 2022 г.

Получены композиции на основе полиэтилена высокой плотности и технического углерода, а также линейного полиэтилена низкой плотности, содержащие привитые сополимеры низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты. Введение в матрицу полиэтилена привитых сополимеров способствует уменьшению среднего размера частиц технического углерода в композиции, снижению вязкости расплава и улучшает термостабильность саженаполненных композиций, что важно для производства трубной продукции на основе полиэтилена.

Ключевые слова: низкомолекулярный полиэтилен; акриловая кислота; привитой сополимер; полиэтилен; технический углерод; термостабильность

DOI: 10.31857/S0044461822050048, EDN: DIPLJL

Композиции полиэтилена, содержащие технический углерод (сажу), широко используются для производства напорных труб и соединительных изделий. Введение в композицию технического углерода способствует увеличению ее стойкости к УФ-облучению и повышению термической стабильности. Существенное влияние на эти параметры оказывает размер частиц сажи и характер их распределения в матрице полиэтилена [1, 2]. В состав саженаполненных композиций на основе полиолефинов включают лубриканты, которые увеличивают текучесть распла-

ва термопластов, облегчают переработку полимеров и улучшают распределение частиц наполнителя в матрице полимера. В качестве лубриканта, в частности, применяют низкомолекулярный полиэтилен.*

Привитые и блочные сополимеры успешно применяются в качестве компатибилизатора при создании композиционных материалов на основе термодинамически несовместимых компонентов смеси полимеров

* Пат. UZ IAP 06296 (опубл. 2020). Способ получения суперконцентрата на основе полиэтилена.

[3–5]. Введение компатибилизатора в композицию предотвращает коалесценцию и способствует стабилизации размеров частиц дисперсной фазы. Ранее синтезированы привитые сополимеры низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты и показана возможность их применения в качестве компатибилизаторов в системах полиэтилен–крахмал [6, 7].

Цель настоящей работы — выявление влияния добавок привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты на морфологию, вязкость расплава и термостабильность композиций полиэтилена.

Экспериментальная часть

В работе использовали полиэтилен высокой плотности [марка P-Y346, показатель текучести расплава $0.3 \cdot 10^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ (при 2.16 кгс), плотность $0.94 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$] и линейный полиэтилен низкой плотности [марка F-0320, показатель текучести расплава $3.0 \cdot 10^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ (при 2.16 кгс), плотность $0.92 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$] (оба — производства ООО «Шуртанский газохимический комплекс»); саженая наполненный суперконцентрат (ООО «Шуртанский газохимический комплекс»), содержащий 23 мас% технического углерода (марка OMCARB P72, ООО «Омсктехуглерод»); низкомолекулярный полиэтилен (высший сорт, СП ООО Uz-Kor Gas Chemical); ледяную акриловую кислоту (HIMEDIA Laboratories), очищенную перегонкой; инициатор — пероксид бензоила (98%, Tianjin Icason Technology Co), очищенный перекристаллизацией; растворитель — *o*-ксилол (99.0%, ООО Ximreaktivinvest); воду дистиллированную, для получения которой использовали дистиллятор DZ-10LI (Huanghua Faithful Instrument). Синтез привитых сополимеров в мольных соотношениях низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10 и 60:40 проводили по методике [6]. Содержание звеньев акриловой кислоты в сополимерах составило 7 и 14 мол% соответственно.

Смешение полиэтилена, технического углерода и привитых сополимеров осуществляли в смесителе, модель 815602 (Brabender), $T = 140^\circ\text{C}$ в течение 10 мин.

Структурные исследования осуществляли методом атомно-силовой микроскопии (полуконтактный метод) на сканирующем зондовом микроскопе Agilent 5500 при комнатной температуре. В работе применены кремниевые кантилеверы жесткостью $9.5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ с частотой 192 кГц. Максимальная область сканирования по координатам X , Y составляет $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, по Z — 1 мкм.

Показатель текучести расплава композиций определяли на экструзионном пластометре MP993A (Tinius Olsen) при $T = 190^\circ\text{C}$, нагрузка 2.16 кгс.*

Термический анализ выполняли методом термogrавиметрии на комплексной термоаналитической установке Derivatograph системы MOM в динамическом режиме со скоростью нагрева $8.5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Испытания композиций на термостабильность осуществляли на приборе DSC 200 F3 (NETZSCH-Gerätebau GmbH). Определяли индукционный период окисления материала методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Образец нагревали в потоке инертного газа (азота), продуваемого с постоянной скоростью. При достижении заданной температуры (200 или 210°C) подачу азота в камеру прибора переключали на подачу кислорода. Образец выдерживали при постоянной температуре до появления на термограмме экзотермического эффекта, свидетельствующего о протекании реакции термоокисления материала. Измеряли время от начала подачи кислорода до фиксации экзотермического эффекта, которое являлось индукционным периодом окисления (или термостабильностью).**

Измерения предела текучести при растяжении и относительного удлинения при разрыве методом*** проводили на разрывной машине AG-X plus (Shimadzu Corporation).

Обсуждение результатов

В классических саженая наполненных композициях полиэтилена определяющим фактором повышения термостабильности и усиления механических характеристик является создание условий формирования цепочечных структур частиц технического углерода в матрице полиэтилена.**** В связи с этим было изучено влияние добавок привитого сополимера низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты на размеры и форму частиц дисперсной фазы в саженая наполненной композиции.

Композиция полиэтилен высокой плотности:технический углерод, не содержащая привитого сопо-

* ГОСТ 11645–73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов.

** ГОСТ 18599–2001. Трубы напорные из полиэтилена. Технические условия (Приложение Ж), ASTM D3895-2014. Standard test method for oxidative-induction time of polyolefins by differential scanning calorimetry.

*** ASTM D 638-14. Standard test method for tensile properties of plastics.

**** Лунатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. С. 265.

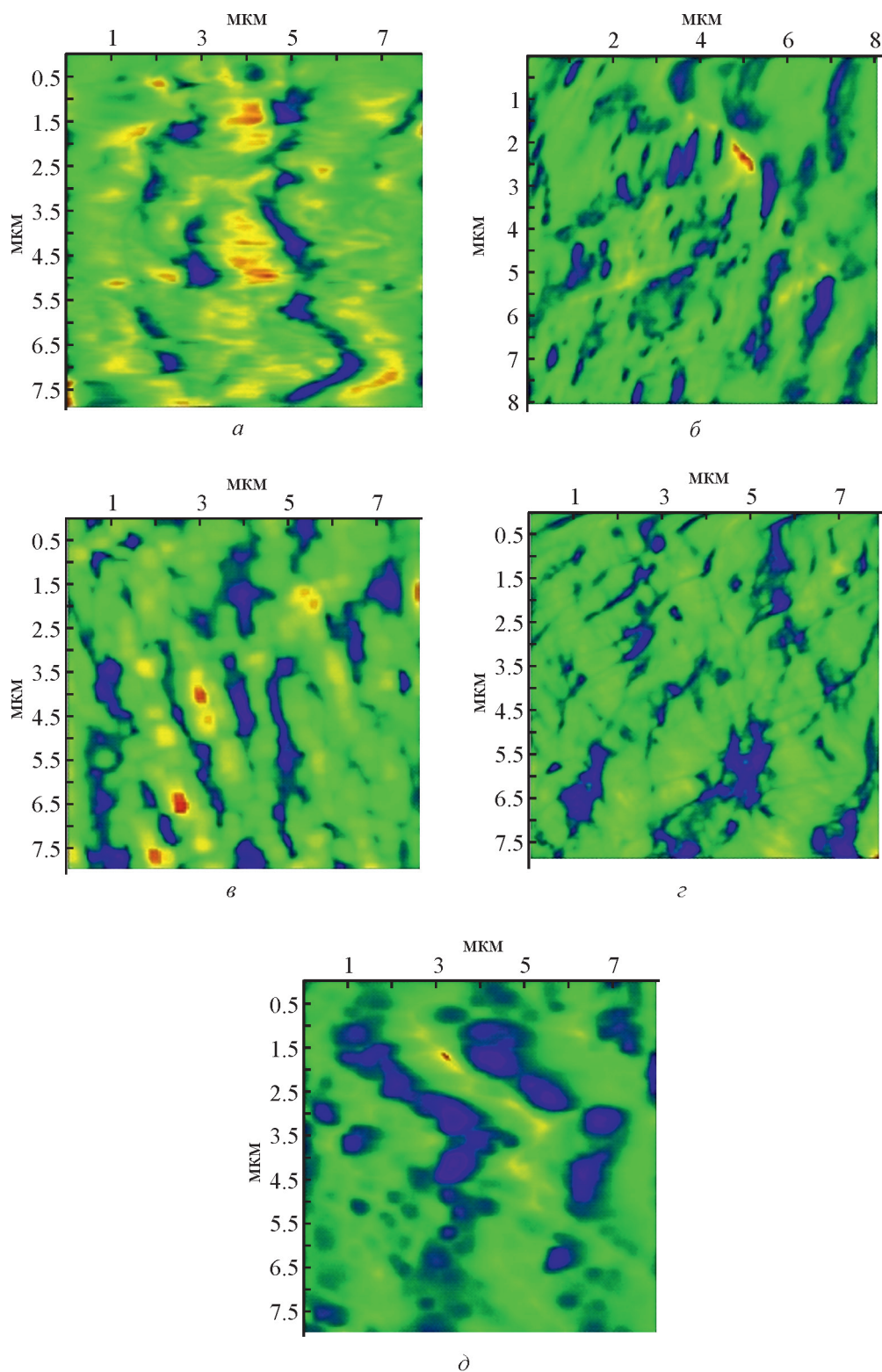


Рис. 1. Изображения поверхности образцов композиций полиэтилена высокой плотности, содержащих 10 мас% технического углерода.

a — в отсутствие привитого сополимера; в присутствии привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40: *б* — 5 мас%; *в* — 10 мас%; в присутствии привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10: *г* — 5 мас%, *д* — 10 мас%.

лимера, содержит частицы технического углерода различной формы длиной до 2 мкм и шириной до 0.5 мкм (рис. 1, *a*). При добавлении в композицию 5 мас% привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40, длина частиц дисперсной фазы составляет 0.5–1 мкм, ширина 0.1–0.5 мкм (рис. 1, *b*). Увеличение содержания указанного привитого сополимера до 10 мас% приводит к формированию частиц дисперсной фазы размером 0.2–0.6 мкм, а также волокон толщиной менее 0.1 мкм. Частицы и волокна образуют агломераты вытянутой формы длиной 0.5–4 мкм (рис. 1, *в*). При содержании в композиции 5 мас% привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10, формируется структура, содержащая частицы технического углерода вытянутой формы шириной до 0.1 мкм, длиной 1–5 мкм (рис. 1, *г*). При увеличении содержания данного сополимера до 10 мас% в композиции образуются частицы дисперсной фазы 0.2–0.8 мкм (рис. 1, *д*).

Уменьшение размеров частиц технического углерода в матрице полиэтилена обусловлено изменениями реологического поведения композиций при введении в них низкомолекулярного полиэтилена и его привитых сополимеров.

Введение низкомолекулярного полиэтилена приводит к увеличению показателя текучести расплава композиции как саженаполненного полиэтилена высокой плотности, так и линейного полиэтилена низкой плотности (рис. 2, *a*, *b*). Низкомолекулярный полиэтилен характеризуется существенно меньшими молекулярными массами в сравнении с промышленными марками полиэтилена, поэтому его введение в состав композиции приводит к снижению вязкости расплава. Добавление привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты также увеличивает показатель текучести расплава композиций, однако этот эффект выражен слабее по сравнению с тем, который оказывает низкомолекулярный полиэтилен (рис. 2, *a*, *b*).

Привитые сополимеры, характеризующиеся высокой термостойкостью, могут быть использованы в качестве модификаторов композиций с целью улучшения их термических свойств [8, 9], поэтому оценены термические характеристики привитых сополимеров. Температура начала разложения ($T_{н.р}$) привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты заметно превышает соответствующий показатель низкомолекулярного полиэтилена ($T_{н.р} = 267^\circ\text{C}$): для привитого сополи-

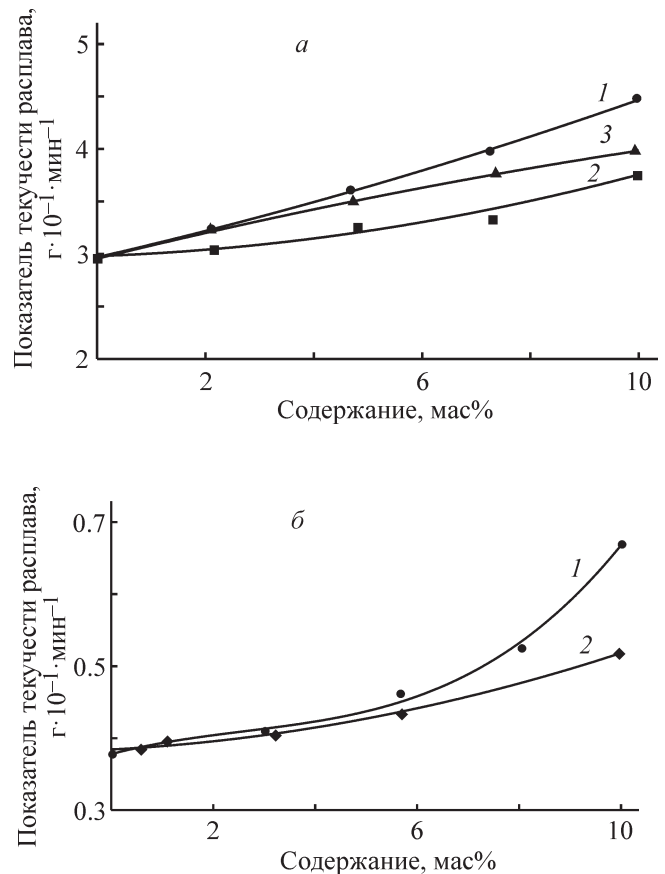


Рис. 2. Зависимость показателя текучести расплава композиции линейного полиэтилена низкой плотности (*a*) и саженаполненного полиэтилена высокой плотности (*b*) от содержания низкомолекулярного полиэтилена (1), привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40 (2), привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10 (3).

мера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10, $T_{н.р} = 303^\circ\text{C}$, для привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40, $T_{н.р} = 320^\circ\text{C}$ (рис. 3). Такое различие в поведении низкомолекулярного полиэтилена и его привитых сополимеров при нагревании может быть обусловлено как усилением межмолекулярных взаимодействий вследствие присутствия карбоксильных групп звеньев акриловой кислоты, так и увеличением молекулярной массы привитого сополимера по сравнению с низкомолекулярным полиэтиленом.

Введение привитых сополимеров оказывает различное влияние на термостабильность композиций

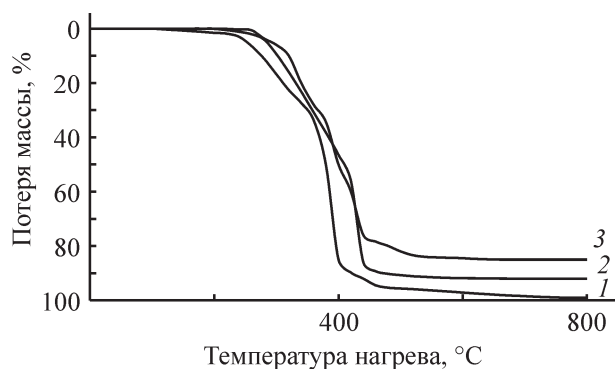


Рис. 3. Зависимость потери массы от температуры нагрева низкомолекулярного полиэтилена (1), привитых сополимеров, синтезированных при мольных соотношениях низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10 (2), 60:40 (3).

полиэтилена, содержащих и не содержащих в своем составе технический углерод (рис. 4). Добавление привитых сополимеров в саженаяполненные композиции полиэтилена высокой плотности приводит к существенному увеличению термостабильности, особенно заметному при температуре испытания 200°C. В этом случае 0.5%-ное содержание в композиции привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40, приводит к увеличению термостабильности от 49 до 63 мин. Термостабильность саженаяполненной композиции при температуре испытания 210°C возрастает менее значительно при добавлении привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10. Увеличение термостабильности составляет от 28 до 35 мин при росте содержания привитого сополимера в композиции от 0 до 10 мас%. В отсутствие технического углерода наблюдается отрицательное влияние низкомолекулярного полиэтилена и его привитых сополимеров на термостабильность композиций линейного полиэтилена низкой плотности.

Ухудшение термостабильности композиций, не содержащих технический углерод, при введении в них низкомолекулярного полиэтилена и его привитых сополимеров может быть связано с увеличением кислородопроницаемости материала при снижении вязкости расплава. Увеличение диффузии кислорода может быть вызвано большей подвижностью макромолекул в присутствии низкомолекулярного полиэтилена и привитых сополимеров, что подтверждается зависимостью показателя текучести расплава от состава композиций (рис. 2). Обратный эффект, который

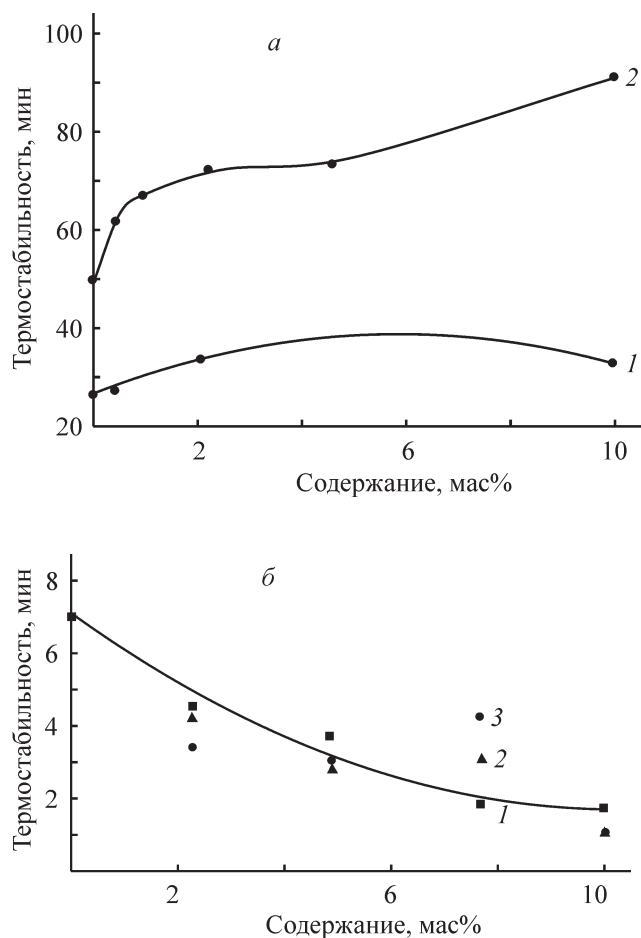


Рис. 4. Зависимость термостабильности саженаяполненной композиции полиэтилена высокой плотности (а) и композиций линейного полиэтилена низкой плотности (б) от содержания привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10 (1), 60:40 (2), низкомолекулярного полиэтилена (3).
Температура испытания 210 (1, а), 200°C (2, а, б).

наблюдается при добавлении привитых сополимеров в композиции, содержащие технический углерод, связан, вероятно, с уменьшением среднего размера и формированием цепочечных структур частиц сажи в композиции, что подтверждается фазовым анализом саженаяполненных композиций (рис. 1).

Охарактеризованы также физико-механические свойства композиций. При увеличении содержания низкомолекулярного полиэтилена в композиции от 2.5 до 7.5% предел текучести при растяжении практически не изменяется и составляет 22 МПа. При этом относительное удлинение при разрыве снижается от 580 до 400%. Такие физико-механические характеристики отвечают требованиям к композициям, применяемым для производства трубной продукции.

Выводы

Привитые сополимеры низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты могут вводиться в состав саженаполненных композиций полиэтилена высокой плотности, способствуя уменьшению размеров частиц дисперсной фазы и повышению термостабильности композиций. Этот эффект более выражен для сополимеров, синтезированных при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40. Также привитые сополимеры снижают вязкость расплава композиции и способствуют формированию равномерно распределенных цепочечных структур технического углерода.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. О. Кудышкин осуществил выбор объектов исследований, обосновал возможность применения привитого сополимера низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты в качестве компатибилизатора в композициях полиэтилена с техническим углеродом, разработал детальный план исследований и обобщил полученные результаты; Н. И. Бозоров осуществил синтез привитых сополимеров заданного состава и провел экспериментальную работу по получению композиций полиэтилена, привитых сополимеров и технического углерода; Р. Х. Мадиев провел исследования композиций на термическую стабильность, определил показатели текучести расплава; Н. Ш. Ашууров провел экспериментальную работу по исследованию композиций полиэтилена, технического углерода и привитых сополимеров методом атомно-силовой микроскопии; Н. Р. Ашууров обосновал применение компатибилизаторов для формирования равномерного распределения частиц дисперсной фазы в композициях полиэтилена и технического углерода, а также составы композиций и условия их получения, описал взаимосвязь физико-механических характеристик композиций с размерами частиц дисперсной фазы; С. Ш. Рашидова сформулировала идею улучшения термостабильности композиций линейного полиэтилена за счет добавок привитых сополимеров, критически проанализировала интерпретацию результатов эксперимента и литературных данных.

Информация об авторах

Кудышкин Валентин Олегович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9646-6555>
Бозоров Нурад Исмаатович, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9749-1146>
Мадиев Руслан Хайиткулович, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9360-9920>
Ашууров Нурбек Шодиевич, к.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5246-434X>
Ашууров Нигмат Рустамович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0765-5942>
Рашидова Сайера Шарафовна, академик АН РУз,
д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3104-6004>

Список литературы

- [1] *Салахов И. И., Калугина Е. В., Моисеевская Г. В., Маслеников И. И., Камаев Д. В., Закиров И. Ф., Фатыхов М. Г.* Влияние характеристик технического углерода на свойства концентратов полиэтиленового компаунда и труб на его основе // *Пласт. массы*. 2017. № 11–12. С. 30–35.
<https://doi.org/10.35164/0554-2901-2017-11-12-30-35>
- [2] *Pircheraghil G., Sarafpourl A., Rashedi R., Afzali K., Adibfar M.* Correlation between rheological and mechanical properties of black PE100 compounds — Effect of carbon black masterbatch // *eXPRESS Polym. Lett.* 2017. V. 11. N 8. P. 622–634.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.60>
- [3] *Hyeon M. S., Jin H. P., Trung D. D., Han M. J.* Compatibility of functionalized graphene with polyethylene and its copolymers // *J. Nanomater.* 2013. V. 2013. ID 805201.
<http://dx.doi.org/10.1155/2013/805201>
- [4] *Weltrowski M., Dolez P. I.* Compatibilizer polarity parameters as tools for predicting organoclay dispersion in polyolefin nanocomposites // *J. Nanotechnol.* 2019. V. 2019. ID 1404196.
<https://doi.org/10.1155/2019/1404196>
- [5] *Tahseen A. S.* Reactive melt blending of low-density polyethylene with poly (acrylic acid) // *Arabian J. Chem.* 2015. V. 8. N 2. P. 191–199.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2011.05.021>
- [6] *Кудышкин В. О., Бозоров Н. И., Ашууров Н. Ш., Рашидова С. Ш.* Синтез и структура привитых сополимеров акриловой кислоты и низкомолекулярного полиэтилена // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 10. С. 1426–1431. <https://doi.org/10.31857/S0044461820100035> [*Kudyshkin V. O., Bozorov N. I., Ashurov N. Sh., Rashidova S. Sh.* Synthesis and structure of grafted copolymers of acrylic acid and low molecular weight polyethylene // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 10. P. 1491–1496. <https://doi.org/10.1134/S1070427220100031>].

- [7] Кудышкин В. О., Бозоров Н. И., Ашуров Н. Ш., Ашуров Н. Р., Рашидова С. Ш. О применении модифицированного низкомолекулярного полиэтилена в композициях с крахмалом // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 7. С. 896–903.
<https://doi.org/10.31857/S0044461821070112>
[Kudyshkin V. O., Bozorov N. I., Ashurov N. Sh., Ashurov N. R., Rashidova S. Sh. On the application of modified low molecular weight polyethylene in compositions with starch // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 7. P. 920–926.
<https://doi.org/10.1134/S1070427221070120>].
- [8] Rimdusit N., Jubsilp C., Mora P., Hemvichian K., Thuy T. T., Karagiannidis P., Rimdusit S. Graft-copolymerization of ultrafine fully vulcanized powdered natural rubber: Effects of styrene and acrylonitrile contents on thermal stability // Polymers. 2021. V. 13. N 19. ID 13193447.
<https://doi.org/10.3390/polym13193447>
- [9] Thi N. N., Hieu N. D., Dung T. A., Thuong N. T., Thu H. N., Nam N. V., Tung T. Q., Tung N. H., Thuy T. T. Improvement of thermal and mechanical properties of Vietnam deproteinized natural rubber via graft copolymerization with methyl methacrylate // Int. J. Polym. Sci. 2020. V. 2020. ID 9037827.
<https://doi.org/10.1155/2020/9037827>
-

МОДИФИКАТОР НА ОСНОВЕ ДИЦИАНДИАМИДА И ДИМЕТИЛФОСФИТА ДЛЯ ОГНЕТЕПЛОСТОЙКИХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков*, Н. А. Кейбал, О. М. Новопольцева, Д. А. Крюкова

Волгоградский государственный технический университет,
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, д. 42а
* E-mail: vg.kochetkov@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 мая 2022 г.
После доработки 15 июля 2022 г.
Принята к публикации 29 июля 2022 г.

Синтезировано элементоорганическое соединение на основе дициандиамида и диметилфосфита. Исследована возможность применения полученного соединения в качестве модификатора, повышающего огнетеплозащитные характеристики эластомерных материалов, определены физико-механические показатели вулканизатов на основе СКЭПТ-40 и их стойкость к высокотемпературным воздействиям. Установлено влияние введения синтезированного вещества на комплекс вулканизационных, физико-механических, теплофизических и огнетеплозащитных свойств резин на основе этиленпропилендиенового каучука.

Ключевые слова: дициандиамид; диметилфосфит; модификатор; микросферы; микроволокна; эластомеры; резины

DOI: 10.31857/S004446182205005X, EDN: DIQVUZ

Использование полых алюмосиликатных микросфер в составе эластомерных огнетеплозащитных материалов позволяет повысить эффективность этих композиций за счет снижения теплопроводности и плотности изделия при сохранении оптимальных значений физико-механических показателей. Однако введение микросфер сопряжено с рядом сложностей, таких как частичное их разрушение при изготовлении композиций, склонность к образованию теплопроводных мостиков при увеличении содержания выше 5 мас. ч., что связано с увеличением взаимодействия наполнитель–наполнитель и коррелирует с увеличением эффекта Пейна (см. работы В. Ф. Каблова, О. М. Новопольцевой, В. Г. Кочеткова в этом журнале за 2017 г.).

Одним из направлений решения данной проблемы является модификация микросфер, позволяющая улучшить их распределение и создавать защитную пленку на их поверхности. При создании огнетеплозащитного материала важно, чтобы используемый модификатор повышал стойкость к действию высоких температур, обеспечивал сохранение физико-механических, вулканизационных и адгезионных характеристик эластомерной композиции.

Обработка поверхности микросфер позволит повысить сродство микросфер и микроволокон к эластомерной матрице, что в свою очередь положительно повлияет на физико-механические характеристики композиции. Наличие атомов фосфора и азота позволяет регулировать образуемую коксовую структуру, и за счет аминных функциональных групп можно прогнозировать повышение когезионной прочности композиции и адгезии материала к подложке [1].

Цель работы — исследование влияния модификации синтезированным фосфоразотсодержащим соединением поверхности алюмосиликатных микросфер и микроволокон на комплекс вулканизационных, физико-механических, теплофизических и огнетеплозащитных свойств резин на основе этиленпропилендиенового каучука.

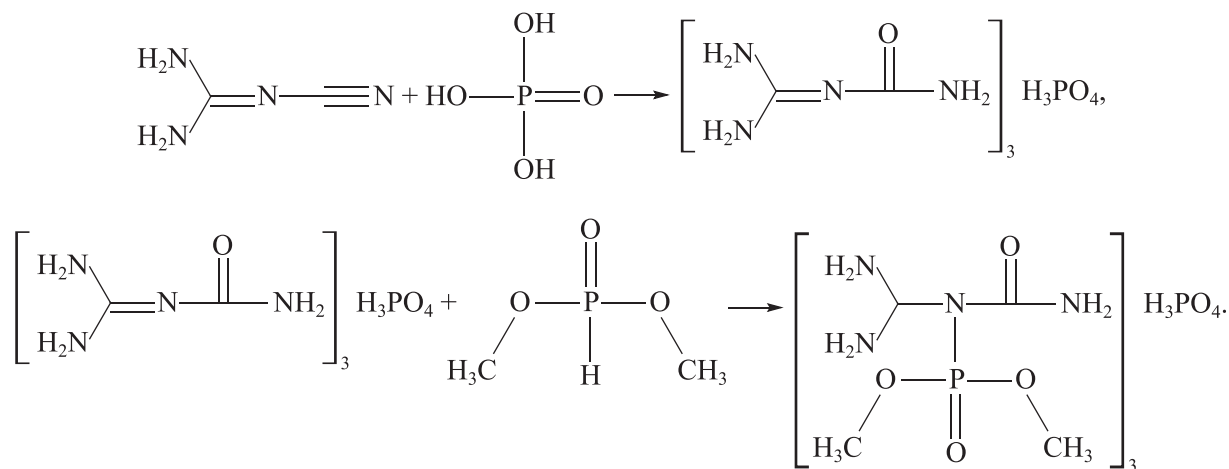
Экспериментальная часть

Синтез и выделение элементоорганического соединения проводили по методике, описанной в работе [2]. На первой стадии дициандиамид (99%, Sigma-Aldrich, № D76609) взаимодействует с 50%-ной фосфорной кислотой (99.99%, Sigma-Aldrich, № 345245)

в молярном соотношении 1:1 в течение 35 мин при 75°C с образованием гуанилмочевинфосфата в концентрации твердых веществ 50–70%. Затем на второй стадии добавляли по каплям диметилфосфит (98%, Sigma-Aldrich, № D178454), поднимали температуру

до 120°C и выдерживали в течение 3.5 ч. Молярное соотношение реагентов 1:1.5.

Диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид получают путем взаимодействия дициандиамида с диметилфосфитом в растворе фосфорной кислоты по схеме



Состав и строение полученных соединений подтверждали с помощью ИК-спектров (ИК-Фурье-спектрометр Nicolet-6700).

Модификацию поверхности микросфер проводили 5%-ным водным раствором диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид. Далее композицию при постоянном перемешивании высушивали до постоянной массы.

В качестве образцов-сравнения была изготовлена эластомерная композиция, не содержащая микросфер (контрольный образец), и композиция, содержащая 3 мас. ч. микросфер (ЗМСФ).

Изготовление и вулканизацию резиновых смесей осуществляли в соответствии с ГОСТ 30263–96 «Смеси резиновые для испытания. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы». Вулканизация резиновой смеси проходила в вулканизационном прессе Carver при температуре 165°C в течение 40 мин.

Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей проводили на реометре MDR 3000 Professional по ASTM D 2084–79 «Standard test method for rubber property-vulcanization using oscillating disk cure meter». Когезионную прочность композиций определяли в соответствии с ISO 9026:2007 «Каучук или резиновые смеси. Определение когезионной прочности». Определение упругопрочностных свойств резин осуществляли по ГОСТ ISO 37–2020 «Резина и термоэластопласты. Определение упруго-

прочностных свойств при растяжении». Испытания на стойкость к термическому старению резин выполняли согласно ГОСТ 9.024–74 «Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению». Для оценки огне- и теплостойкости образцов определяли следующие параметры: зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазматрона, потеря массы образца и скорость линейного горения (ГОСТ 12.1.044–2018 «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения»). При высокотемпературном прогреве на поверхности образца создавалась температура порядка 2000°C.

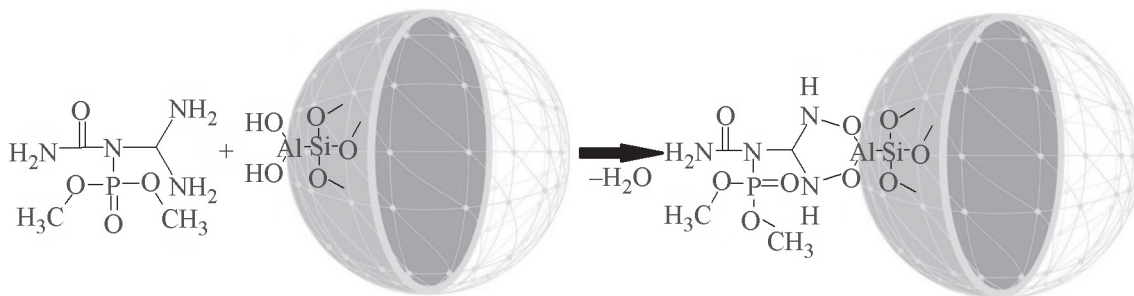
Протекание процесса модификации поверхности микросфер диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом подтверждается данными элементного анализа, проводимого с помощью электронного сканирующего микроскопа Versa 3D (рис. 1).

Степень диспергирования микроволокна в эластомерной матрице оценивалась с помощью диспергестера Disper Tester 3000 Plus.

Исследование влияния содержания диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид на адгезионные свойства композиции проводили по ГОСТ Р 57834–2017 «Композиты полимерные. Метод определения прочности при сдвиге клеевого соединения»

при склеивании образцов стандартным клеевым составом на основе полихлоропрена марки 88НТ (производитель АО «Новбытхим»).

Влияние введения исследуемых добавок на величину коксового остатка и тепловыделения проводили методами дифференциального термического и термогравиметрического анализа.



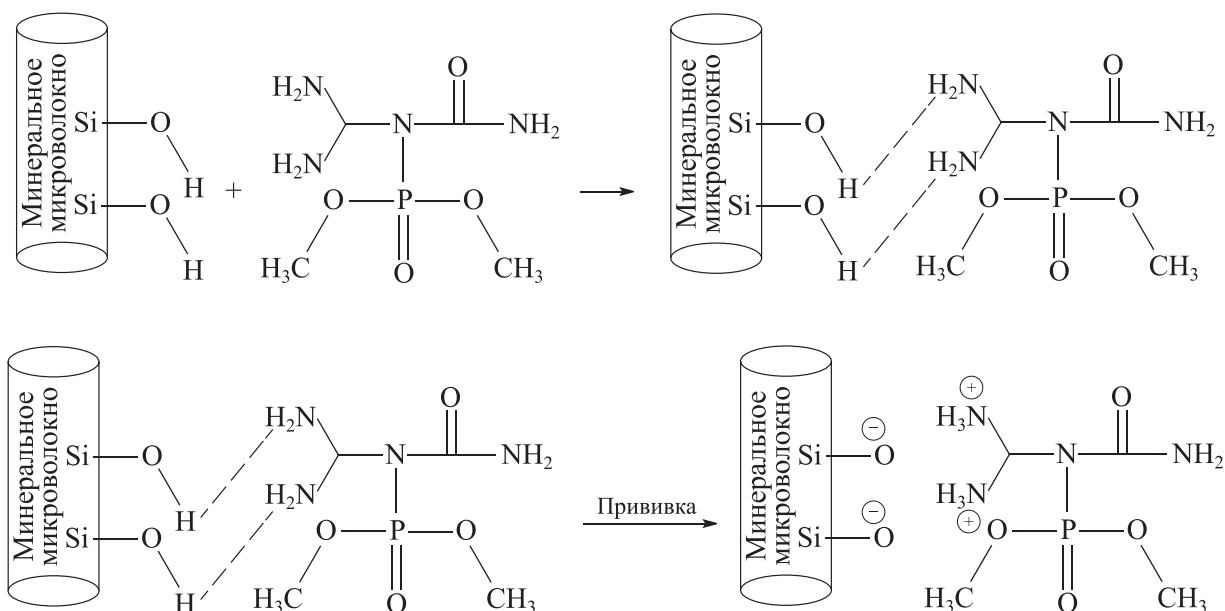
Введение в состав резиновой смеси 5 мас. ч. модифицированных микросфер приводит к появлению многочисленных дефектов на поверхности вулканизатов и, как следствие, к снижению физико-механических показателей, поэтому дальнейшие испытания с композицией ККМ-5 не проводили (табл. 1).

Обсуждение результатов

Наличие на элементограмме пиков алюминия и кремния (рис. 1, б) может быть связано с тем, что диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид образует на поверхности микросфер неплотную пленку. Поверхностно-химическое взаимодействие диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид и микросфер может быть описано следующей схемой:

Аналогичные эффекты наблюдались при модификации алюмосиликатного микроволокна, вводимого в количестве 10 мас. ч.

Взаимодействие в системе аппрет–микроволокно протекает по схеме



Аппрет реагирует с силанольными группами на поверхности волокна с образованием водородных связей, а при дальнейшем нагревании происходит выделение низкомолекулярных соединений (воды, NH_3 и др.) с образованием ионных и ковалентных связей между волокном и аппретом.

Взаимодействие силанольных групп микросфер и микроволокон с функциональными группами синтезированного соединения подтверждается смещением полос поглощения, характерных для силанольных групп (3750 см^{-1}), в область $3750\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$, а также появлением в спектре аппретированного микроволокон-

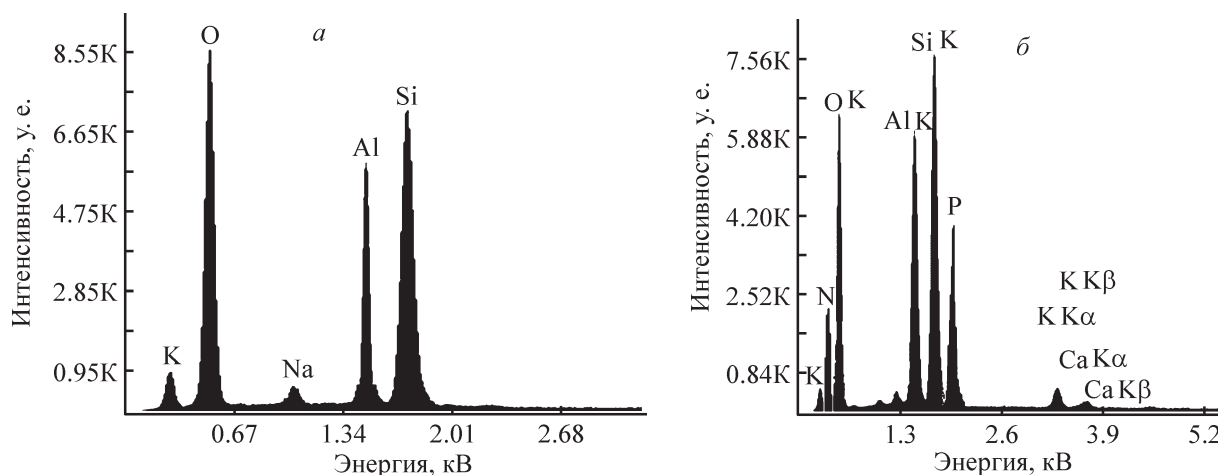


Рис. 1. Элементграмма поверхности микросфер до обработки (а), после обработки диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом (б).

Таблица 1

Влияние содержания модифицированных микросфер на вулканизационные, физико-механические показатели и огнетеплозащитные свойства композиции

Показатель	Контрольный образец	МСФ-3	ККМ-1	ККМ-3	ККМ-5
Содержание микросфер, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	0	3	0	0	0
Содержание модифицированных микросфер, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	0	0	1	3	5
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 165°C					
Разность максимального и минимального крутящих моментов ΔM , Н·м	1.81	2.05	1.70	1.59	1.49
Индукционный период τ_S , мин	3.81	2.83	1.70	1.80	2.70
Оптимальное время вулканизации τ_{90} , мин	30.61	35.04	28.21	21.65	27.60
Показатель скорости вулканизации R_v , мин ⁻¹	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
Эффект Пейна $\Delta G'$, кПа	142.34	64.22	47.93	66.71	55.65
Когезионная прочность композиции σ_K , кН·м ⁻¹	0.836	0.784	0.874	0.863	0.731
Свойства вулканизатов (вулканизация 165°C, 40 мин)					
Условная прочность при растяжении f_p , МПа	10.3	12.1	9.95	9.89	5.20
Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{отн}$, %	643	530	550	570	377
Относительное остаточное удлинение после разрыва $\theta_{ост}$, %	20	20	19	37	14
Плотность ρ , кг·м ⁻³	1060	1014	1034	1023	—
Изменение показателей после теплового старения (125°C, 72 ч)					
Δf_p , %	-35.1	-33.5	-5.56	-14.07	—
$\Delta \epsilon$, %	-40.5	-40.2	-35.15	-38.01	—
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов					
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C, $\tau_{T \rightarrow 100^\circ C}$, с	200	280	310	350	—
Потеря массы образца, при проводимом испытании Δm , %	28.78	17.15	22.86	22.38	—
Скорость линейного горения $V_{л.г}$, мм·с ⁻¹	24.12	21.42	22.12	21.05	—
Расчетное значение теплоемкости C_m , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	1635	1631	1638	1633	—
Расчетное значение теплопроводности λ , Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	0.2292	0.1938	0.1936	0.1935	—

на полос поглощения, характерных для первичного амина —NH₂ (3500–3300 см⁻¹), и их смещением в более длинноволновую область 3300–3100 см⁻¹. Эти полосы поглощения не исчезают после отмытки аппретированных микроволокон растворителем, что и подтверждает прошедшее взаимодействие.

Увеличение прочности огнетеплозащитных материалов может быть связано с повышением степени диспергирования микроволокна в эластомерной матрице, что подтверждается снижением содержания белого поля — участков неоднородного распределения ингредиентов при смешении — на изображениях диспертестера, о чем свидетельствует и снижение эффекта Пейна: с 74.3 до 68.3 кПа.

Аппретирование волокон приводит к повышению огнетеплозащитных свойств вулканизатов: время про-

грева необогреваемой поверхности образца до 100°C увеличивается в среднем на 20–50% по сравнению с образцом без волокон и на 10% по сравнению с образцом, содержащим неаппретированное микроволокно (табл. 2). При этом кварцевые и кремнеземные микроволокна, аппретированные диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом, характеризуются большей теплостойкостью и, следовательно, меньшей потерей массы вулканизатов, что может быть связано с наличием в их составе большого количества термостойкого диоксида кремния.

Технология изготовления огнетеплозащитных материалов предусматривает многослойность готового изделия, и обеспечение прочной связи между слоями достигается за счет использования соответствующего промотора адгезии. Наличие в составе синтезирован-

Таблица 2

Влияние модификации поверхности микроволокон диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом на вулканизационные, физико-механические показатели и огнетеплозащитные свойства композиции

Показатель	Контрольный образец	Каолиновое МКПП-130	Керамическое FiberfraxChop B102	Кварцевое ТКВ	Кремнеземное СТБК-94	Углеродное СТН-150
Содержание микроволокна, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	—	10	10	10	10	10
Содержание диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамида, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	—	3	3	3	3	3
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 165°C						
Разность максимального и минимального крутящих моментов ΔM, Н·м	1.81	1.93/1.92	1.98/1.91	1.84/1.90	1.95/1.97	1.75/1.66
Индукционный период τ _s , мин	3.81	2.24/2.19	2.25/2.20	2.31/2.35	2.16/2.14	2.05/2.02
Оптимальное время вулканизации τ ₉₀ , мин	30.61	30.52/30.6	26.71/26.3	26.8/27.1	28.1/27.8	24.8/24.5
Показатель скорости вулканизации R _v , мин ⁻¹	2.02	4.18/4.13	3.46/3.44	4.05/4.03	4.01/3.95	3.01/2.97
Эффект Пейна ΔG', кПа	142.34	68.3/74.3	69.5/75.6	71.6/77.8	69.1/74.7	74.9/80.5
Свойства вулканизатов (вулканизация 165°C, 40 мин)						
Условная прочность при растяжении f _p , МПа	10.3	13.3/11.3	12.6/10.0	12.0/10.8	13.8/9.9	11.9/9.2
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов						
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C, τ _{T→100°C} , с	200	395/370	395/350	400/300	390/320	375/350
Потеря массы образца при проводимом испытании Δm, %	28.78	/10.8	/10.5	/16.6	/21.6	/15.7
Время начала отслаивания кокса τ _{OK} , с	22	46/35	45/35	44/32	44/32	47/38

Примечание. Через дробь приведены значения показателей для неаппретированных микроволокон.

ного соединения аминных групп позволяет ожидать адгезионной активности продукта.

Результаты сравнительного анализа показали, что введение модифицирующей добавки увеличивает адгезионную прочность. Наибольшая адгезионная прочность достигается при склеивании резин на основе этиленпропиленового каучука с добавлением в рецептуру фосфоразотсодержащего модификатора в количестве 3 мас. ч. клеем 88 НТ (рис. 2).

Дальнейшее увеличение содержания диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики, что может быть связано с ослаблением диффузионного характера взаимодействия адгезива и субстрата.

Диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид в эластомерном материале может играть роль соагента адгезии, способствующего усилению прочности связи в системе клей–эластомер. Присутствие указанной добавки улучшает диффузионные процессы при склеивании. Кроме того, сам соагент адгезии может вступать во взаимодействие с участками макромолекул пленкообразующего полимера.

Наличие в составе продукта атомов азота и фосфора определяет высокие интумесцентные свойства [3–5]. Создание слоя диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид на поверхности микросфер позволяет создавать более плотный и мелкопористый слой в предпиролизной зоне, приводящий к увеличению общего количества пор (рис. 3).

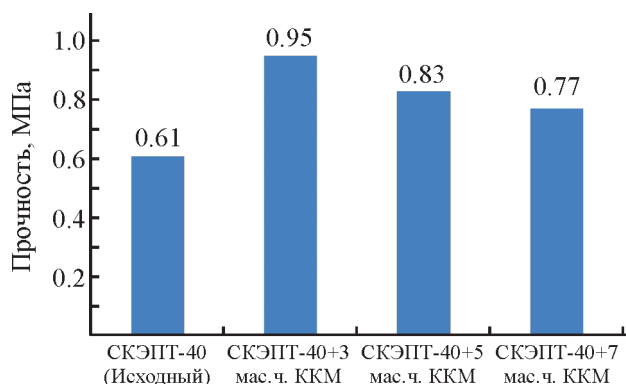


Рис. 2. Прочность при склеивании резин на основе СКЭПТ-40, содержащих 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической и диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид в количестве 3, 5 и 7 мас. ч., спецклеем марки 88-НТ.

Как показали результаты дифференциального термического и термогравиметрического анализа, происходит увеличение площади эндотермического пика и уменьшение потери массы образца. Взаимодействие поверхности микросфер с полимерной матрицей улучшается за счет введения модификатора (рис. 4).

В отсутствие скоростного теплового потока за счет наличия на поверхности микросфер модификатора происходит образование более плотной коксовой структуры, что препятствует уносу массы вещества (кривая термогравиметрического анализа образца ККМ-3 лежит выше кривой образца, содержащего необработанные микросферы).

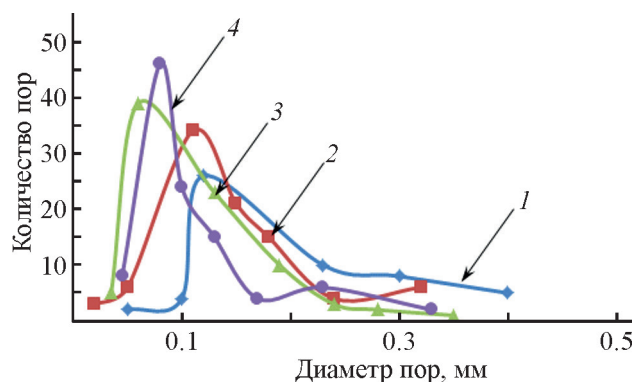


Рис. 3. Распределение пор по диаметрам в зависимости от содержания модифицирующей добавки.

Образец: 1 — контрольный, содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической; 2 — содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической, 3 мас. ч. алумосиликатных микросфер; 3 — содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической, 3 мас. ч. алумосиликатных микросфер, модифицированных диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом; 4 — содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической, 5 мас. ч. алумосиликатных микросфер, модифицированных диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом.

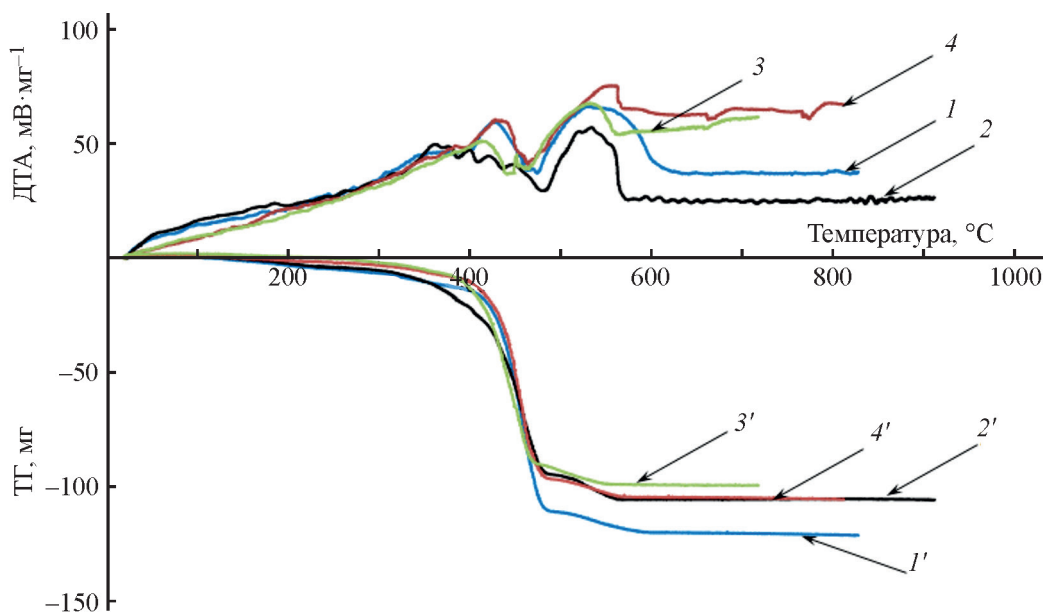


Рис. 4. Кривые дифференциального термического (1–4) и термогравиметрического (1'–4') анализа.

Образец: 1 — контрольный, содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической; 2 — содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической, 3 мас. ч. алюмосиликатных микросфер; 3 — содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической, 3 мас. ч. алюмосиликатных микросфер, модифицированных диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом; 4 — содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической, 5 мас. ч. алюмосиликатных микросфер, модифицированных диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом.

Выводы

Синтезирован продукт взаимодействия дициандиамида и диметилфосфита в растворе фосфорной кислоты, позволяющий улучшить огнетеплозащитные и адгезионные характеристики эластомерных огнетеплозащитных материалов. Показано, что его введение в композицию способствует улучшению распределения микроволокна в объеме полимерной матрицы, а также повышению прочности коксового слоя.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (шифр проекта FZUS-2021-0013) и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП-1507.2022.1).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. Ф. Каблов — выдвинул основные идеи, определял физико-механические характеристики исследуемых композиций; В. Г. Кочетков — проведение синтеза исследуемого соединения; Д. А. Крюкова — определяла огнетеплозащитные характеристики исследуемых композиций; О. М. Новопольцева — проведение реометрических испытаний исследуемых композиций; Н. А. Кейбал — проведение синтеза исследуемого соединения и исследований влияния синтезированного вещества на адгезионные свойства эластомерных композиций.

Информация об авторах

Каблов Виктор Фёдорович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2970-6109>
РИНЦ AuthorID: 115782

Кочетков Владимир Григорьевич, к.т.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9829-0135>

Кейбал Наталья Александровна, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7168-7087>
РИНЦ AuthorID: 178700

Новопольцева Оксана Михайловна, д.т.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0622-7073>

РИНЦ AuthorID: 115784

Крюкова Дарья Алексеевна

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-3789-7002>

Список литературы

- [1] *Hilado C. J.* Flame retardants New York: Technomic Publ. Co., 1974. P. 11–15.
- [2] Pat. US 4373010 (publ. 1983). Non-resinous, uncured tire retardant and products produced therewith.
- [3] *Guo X., Liu X., Zhang Y., Liu J., Song W., Xu J., Ma H.* Influence of platinum polyphosphazene microspheres on flame retardancy and ceramifiable properties of silicone rubber composites // *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng* (in Chin.). 2019. V. 35. N 7. P. 81–87, 93. <https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2019.0186>
- [4] *Zaikov G. E., Kalugina E. V., Gumargalieva K. Z.* Fundamental regularities of thermal oxidation of heat-resistant heterochain polymers — Thermal stability of engineering heterochain thermoresistant polymers. London: CRC Press, 2004. P. 165–180. <https://doi.org/10.1201/b12192>
- [5] *Wang Zh., Kong Q., Jiang P.* Research progress of rubber expansive flame retardant // *Polym. Mater. Sci. Technol. Eng.* 2012. V. 28. N 4. P. 160–163.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ СВИНЦА С ФТОРОПЛАСТОВОЙ МАТРИЦЕЙ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

© В. Е. Рогов¹, Р. В. Курбатов¹, Л. А. Бохоева²

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6

² Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, д. 40в, стр. 1
E-mail: rogov54v@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 февраля 2022 г.

После доработки 26 июля 2022 г.

Принята к публикации 26 июля 2022 г.

В работе установлено, что в процессе нагрева и термообработки в воздушной среде фторопластовых заготовок, наполненных дисперсными порошками свинца, наблюдается взаимодействие полимера и неорганического наполнителя с образованием PbF_2 . Фторопластовые образцы изготавливали методом прессования из смеси полимера и наполнителя с последующей термической обработкой. Исследования проводились методом рентгенофазового анализа, дисперсные порошки свинца получены из оксида свинца в среде диссоциированного аммиака. При получении дисперсных порошков свинца из оксида свинца в химически активной среде образуется продукт, обладающий пирофорными свойствами, который при нагреве и наличии окислительной среды способен самовозгораться в полимерной матрице. На воздухе зерна металлического свинца покрываются слоем оксидной пленки, т. е. представляют собой двухфазную систему, в связи с этим выдвинуто предположение о том, что инициатором деструкции фторопласта при нагреве может выступить оксид свинца.

Ключевые слова: свинец; политетрафторэтилен; фторопласт; композит; термообработка

DOI: 10.31857/S0044461822050061, EDN: DIUKHG

В работе [1] было показано, что в процессе нагрева и термообработки фторопластового композита, содержащего оксид свинца, наблюдается взаимодействие полимера с неорганическим наполнителем. При нагреве неспрессованной смеси из политетрафторэтилена (Ф-4) и оксида свинца в воздушной атмосфере образуются соединения Pb_2F_2O и PbF_2 , в иных средах образования соединений не наблюдается. При термообработке спрессованных образцов фторопластового композита в воздушной среде наряду с соединениями Pb_2F_2O и PbF_2 образуется фаза (Pb). Авторы работы [1] предполагают, что при нагреве

спрессованных образцов наполнитель, находящийся в тесном контакте с полимером, выступает в качестве инициатора деструкции полимера по механизму разрыва связи C—F. Факт образования (Pb) позволяет предположить возможное самовозгорание металлического порошка в полимерной матрице. Для подтверждения этой гипотезы необходимо исследовать полимер, наполненный частицами свинца.

Порошки свинца широко применяются в композиционных спеченных антифрикционных материалах [2]. Дисперсно-наполненные фторопластовые материалы содержат свинцовые соединения: ЛПС-20 × 20

(латунь, графит, свинец — 18 мас%); КС-40 (30 мас% свинца и 10 мас% кокса). В таких материалах свинец выступает как твердая смазка, характеризующаяся высокой пластичностью, отсутствием наклепа и низкой температурой плавления. Данных о необычном поведении порошков свинца при спекании антифрикционных изделий в научной литературе не обнаружено.

Процессы самовозгорания частиц свинца наблюдаются при переработке вторичного свинца в воздухоприемных устройствах вытяжной вентиляции. Авторы работ [3, 4] установили, что основным источником возгорания являются частицы свинца, которые самовозгораются в слое (аэрогель) при температуре 580°C. В работах [5, 6] приводятся табличные данные о температурах самовозгораний свинцовых порошков (53 мкм) в слое (аэрогель) — 270°C, взвесь порошка в воздухе (аэрозоль) — 710°C. Различия в значениях температуры самовоспламенения дисперсных металлических порошков зависят от индивидуальных характеристик конкретного образца: дисперсности порошков, формы частиц, технологии изготовления, массы аэрогеля, температуры, степени окисления поверхности частиц и т. д. [7].

Частицы PbO, восстановленные до металла, сплавляются в крупные фрагменты, сложно получить порошок нужной дисперсности [8]. Для предотвращения агрегирования свинцовых порошков в крупные фрагменты [9] вводят углеродные добавки — разделители (кокс, графит), которые дополнительно являются восстановителями. Порошки свинца, полученные из PbO в восстановительной среде, обладают пирофорными свойствами [5, 7], поэтому высокодисперсные порошки свинца на воздухе охлаждают в среде CO₂ для предотвращения самовозгорания [10].

Автор работ [11, 12] выявил нарушения сплошности в изделиях из фторопластовых дисперсно-наполненных композиций со свинецсодержащими наполнителями (Pb, PbO и Pb₂O₃) после спекания. Нарушения сплошности (разрушения) фторопластовых заготовок наблюдались после термообработки при наполнении выше 20 мас% неорганическими наполнителями. К сожалению, в работах не указан способ получения дисперсного порошка свинца.

Экспериментально установлено, что термохимические реакции, приводящие к разрушению образцов, наблюдаются только в спрессованных фторопластовых образцах с порошком Pb, восстановленным из PbO, содержащихся в отработанных аккумуляторах, после нагрева и выдержки при 340–370°C в воздушной атмосфере [13–16]. При термообработке в других средах (диссоциированный аммиак или ар-

гон) образцы бездефектны и сохраняют свои механические свойства независимо от наличия наполнителя. Реакция между полимером и свинцовым наполнителем начинается при температуре, несущественно превышающей температуру плавления полимера.

Имеются сведения [14] о том, что фторопластовые заготовки массой 0.5 кг при наполнении их более 40 мас% промышленным порошком свинца марки ПСА разрушаются при спекании на воздухе. Дисперсность порошка свинца марки ПСА ниже 25 мкм. Нарушений сплошности фторопластовых образцов, модифицированных свинцом марки ПСА дисперсностью выше 35 мкм (до 70 мас%), не наблюдается [16].

Цель работы — изучение термохимических процессов во фторопластовых образцах, наполненных порошками свинца, полученных из оксида свинца, при спекании.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали фторопласт-4 (первый сорт, марка ПН, ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б. П. Константинова»), в качестве наполнителей — промышленный порошок свинца (Pb) (марка ПСА, АО «Завод металлов и сплавов») дисперсностью ниже 20 мкм (ситовой отбор). Дисперсные порошки свинца (Pb₁) и (Pb₂) получены из оксида свинца в среде диссоциированного аммиака по методике [10]. Порошок Pb₁ дисперсностью ниже 40 мкм получен из PbO. Порошок Pb₂ дисперсностью ниже 25 мкм получен из смеси PbO и 5 мас% кокса. Для получения Pb₁ и Pb₂ использовали PbO (х.ч., марка Г-1, ООО «АО Реахим») и безводный сжиженный аммиак (АО «СДС АЗОТ»). После выдержки в восстановительной среде (диссоциированный аммиак) порошки Pb₁ и Pb₂ охлаждали в среде CO₂ от 340–350°C до комнатной температуры (CO₂, высший сорт, технический, АО «АминоСиб»).

Приготовление образцов композита диаметром 10 мм, высотой 8–10 мм включало несколько стадий: шихту готовили смешением порошкового фторопласта с наполнителем (50 мас%) в высокооборотном смесителе; прессование образцов проводили при температуре 22 ± 2°C и удельном давлении 50–55 МПа; спекание осуществляли в печах на воздухе при 370 ± 5°C и выдержке в течение 2 ч. Для исследования процессов, протекающих в массивных заготовках, были изготовлены образцы из фторопласта, наполненного Pb: масса 0.73 кг, ди-

аметр 50 мм, высота 100 мм, степень наполнения 50 мас%. Термообработку данных образцов проводили при $370 \pm 5^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере в течение 9 ч.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции образцов с порошками свинца (Pb_1 , Pb_2) проведен на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS) с установленной геометрией по Брэггу–Брентано (CuK_α -излучение, высокоскоростной позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, шаг сканирования 0.021°). Методами сканирующей (растровой) электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа изучали продукты реакции образцов с порошками свинца (Pb_1 , Pb_2) на микроскопе JXA-50A, JEM-6A (JEOL). Определение локального элементного состава продуктов реакции фторопластовых образцов с порошками свинца (Pb_1 , Pb_2) проводили по спектральным линиям свинца и фтора.

Обсуждение результатов

На изображении продуктов реакции взаимодействия фторопласта-4, наполненного порошкообразным свинцом, полученным из PbO , после нагрева и выдержки при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2 ч видны частицы округлой формы белого цвета и более крупные агломераты с хаотично расположенными вкраплениями (рис. 1).

На дифрактограмме образца фторопласта, наполненного Pb_1 , полученным из PbO , наряду с линиями, характерными для полимерной матрицы, присутствуют рефлексы фазы PbF_2 двух модификаций (рис. 2). Данные рентгенофазового анализа образца фторопласта, наполненного порошком свинца (рис. 3, а), хорошо согласуются с результатами элементного анализа в выбранных точках поверхности 1–4 (рис. 3, б–д). Дифрактограмму образца фторопласта, наполненного Pb_2 , полученного из смеси PbO с коксом 5 мас%, после нагрева и термообработки не приведена, поскольку она идентична дифрактограмме предыдущего образца.

Реакцию химического взаимодействия политетрафторэтилена со свинцом, полученным из PbO , при термообработке можно представить в следующем виде:



Известно [17], что политетрафторэтилен не выдерживает лишь воздействия расплавленных и растворенных щелочных металлов, фторида хлора(III) и газообразного фтора при высоких температурах, а

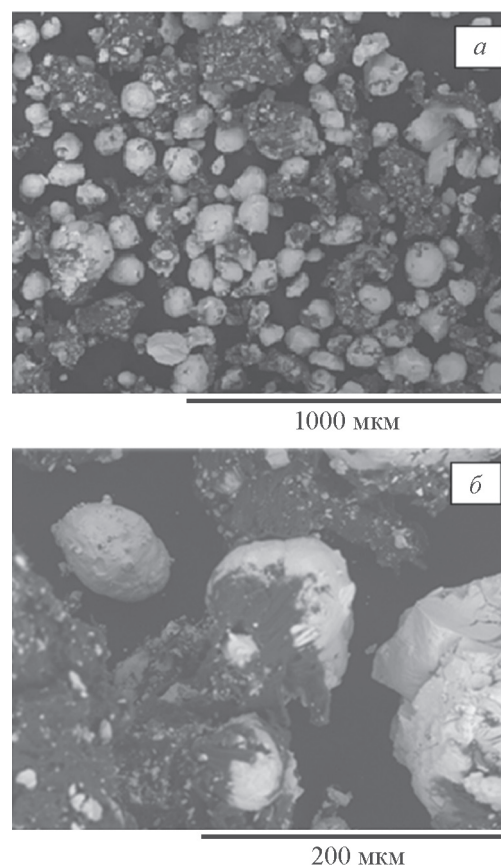


Рис. 1. Изображение образца фторопласта, наполненного Pb_1 , полученным из PbO , после нагрева и выдержки при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Образец — 50 мас% фторопласта-4 + 50 мас% Pb_1 .

процесс разложения полимера начинается при температуре выше 415°C [18], поэтому к уравнению (1) необходимы дополнительные пояснения.

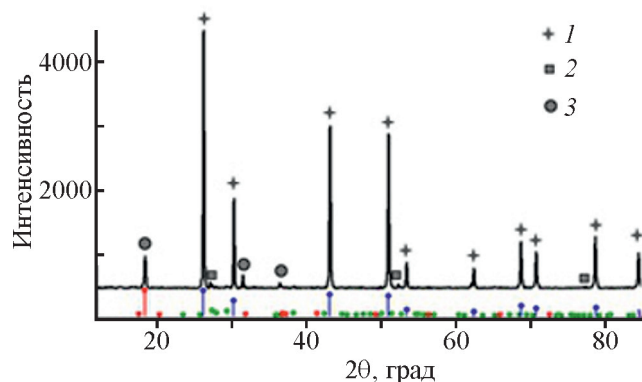


Рис. 2. Дифрактограмма образца фторопласта, наполненного Pb_1 , полученным из PbO , после нагрева и выдержки при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Образец — 50 мас% фторопласта-4 + 50 мас% Pb_1 .
1 — $\beta\text{-PbF}_2$, 2 — $\alpha\text{-PbF}_2$, 3 — C_2F_4 .

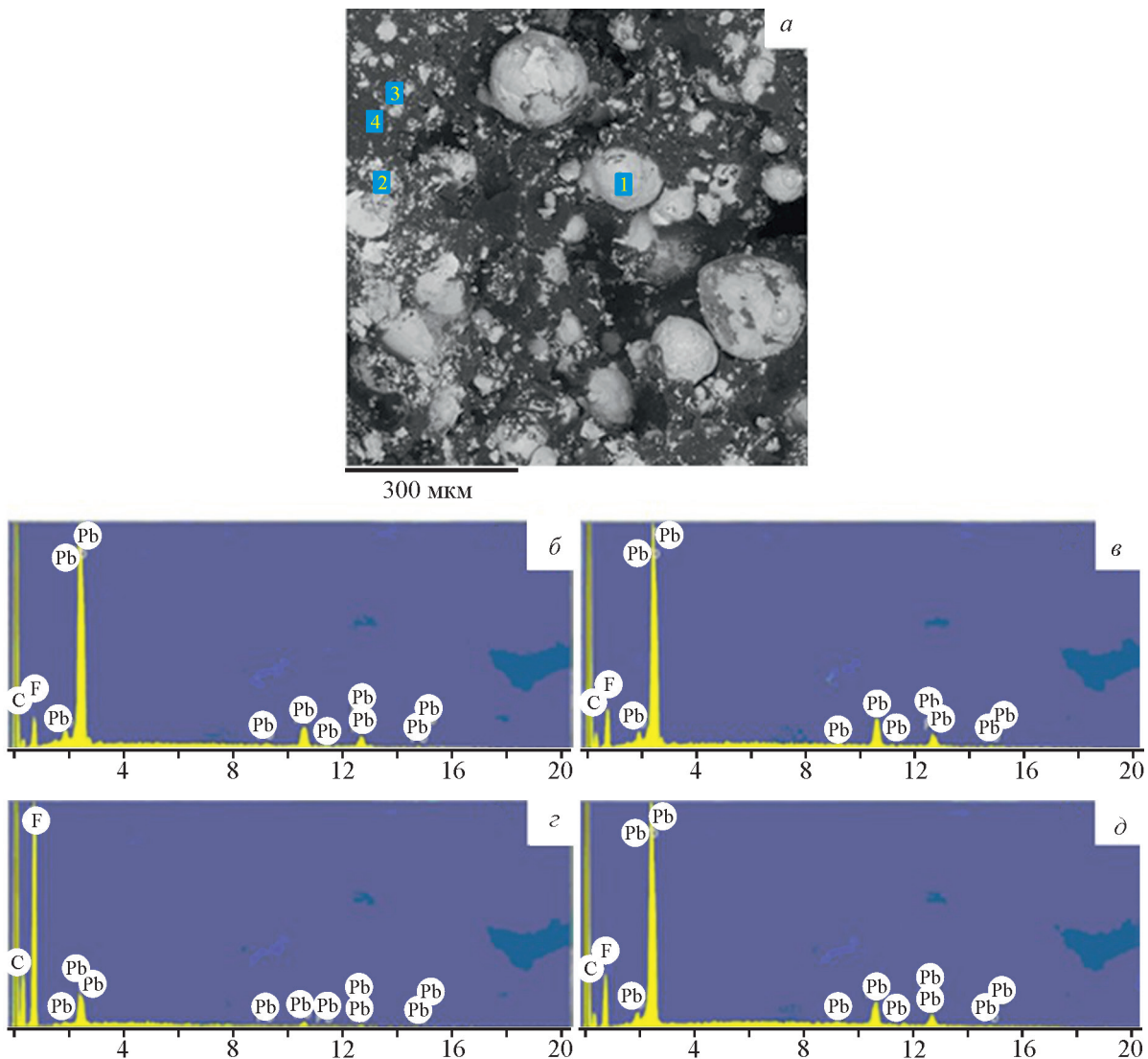


Рис. 3. Изображение образца фторопласта, наполненного Pb, полученным из PbO, после нагрева и выдержки при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Образец — 50 мас% фторопласта-4 + 50 мас% Pb₁.

a — локальный элементный состав в точках: 1 — б, 2 — в, 3 — з, 4 — д.

Более подробно рассмотрим химические особенности частиц металлического свинца, способных возгораться на воздухе. Основной причиной воспламенения порошков принято считать их взаимодействие с кислородом (воздухом). «Самовозгорание» — это «горение, возникающее в условиях быстрого окисления, при котором количество выделившейся энергии превышает рассеивание тепла, и тепло постепенно накапливается до достаточной степени, чтобы вызвать воспламенение массы материала» [19]. Самовозгорание порошков металлов при температуре окружающей среды возможно при высокой удельной поверхности частиц и определенной критической

массе дисперсной среды. В присутствии кислорода частицы свинца могут самовозгораться и при нагреве, что согласуется с основными положениями теории самовозгорания [7, 19].

Проводить спекание для получения фторопластовых изделий рекомендуется в интервале температур $375 \pm 5^\circ\text{C}$, длительность процесса должна составлять 20 мин на 1 мм толщины образца [20]. Установлено [21], что процесс плавления кристаллических областей политетрафторэтилена начинается при 280°C и завершается при 330°C . При температуре 327°C в точке гелеобразования происходит увеличение размеров фторопластовых изделий (на 25%). При

дальнейшем повышении температуры частицы полимера сплавляются, и образуется монолитный блок. Блочный фторопласт-4 [22] представляет собой пористое тело (1–2%), добавка наполнителей приводит к увеличению пористости композита вплоть до образования макроскопических протяженных областей «рыхлой» структуры с пористостью до 5% и более.

При протекании процесса сплавления образца порошкообразного полимера частицы свинца могут окисляться. Косвенным подтверждением окисления частиц металла во фторопластовых образцах является изменение цвета частиц меди с красного на черный по всему объему изделия в процессе термообработки [23].

Как показано выше, в полимерной матрице присутствует окислительная среда, и этот факт позволяет допустить гипотезу о наличии необходимого количества кислорода для термохимической реакции самовозгорания частиц свинца в полимерной матрице. Пирофорные частицы свинца при нагреве могут без препятствий самовозгораться и сгорать во фторопластовой матрице без взаимодействия с полимерной матрицей ввиду ее высокой химической устойчивости. Взаимодействие фторопласта с металлическим свинцом вероятно только при наличии инициатора деструкции полимера. В работе [1] установлено, что инициатором деструкции фторопласта по механизму разрыва связи C—F может выступать PbO с образованием новых соединений Pb_2F_2O и PbF_2 . Также известно [24], что порошок свинца представляет собой зерна свинца, покрытые оксидной пленкой, толщина которой увеличивается в процессе нагрева.

Можно предположить, что в процессе длительного теплового воздействия частицы свинца, окисляясь на воздухе, образуют достаточной толщины слой PbO, который является инициатором деструкции политетрафторэтилена по механизму разрыва связи C—F, а частицы металла подвергаются самовозгоранию. Ранее было установлено [13], что образцы при наполнении до 20 мас% свинцовым порошком, полученным из PbO, содержащимся в отработанных аккумуляторах, не имеют видимых дефектов, но характеризуются низкими прочностными свойствами. Вероятно, что частицы свинца до 20 мас% окисляются в процессе нагрева и самовозгораются в полимере без взаимодействия с матрицей, т. е. энергии окисления частиц свинца недостаточно для инициирования деструкции политетрафторэтилена по механизму разрыва связи C—F.

Прочность фторопластовых композитов, наполненных (20 мас%) порошками свинца, полученных

из PbO, содержащихся в отработанных аккумуляторах, ниже в 2 раза, чем у материала, наполненного частицами PbO того же состава [13]. Повышенные показатели прочности фторопластовых образцов, наполненных PbO, можно объяснить тем, что нарушение сплошности в данных образцах наблюдается только в слоях, отдаленных от поверхности образца, тогда как наружный слой сохраняет прочность [1]. При наполнении фторопласта пирофорным свинцом самовозгорание частиц наблюдается по всему объему образца, что может приводить к резкому снижению прочности.

Отметим, что исследование массивных образцов (0.73 кг), наполненных промышленным Pb дисперсностью до 20 мкм, после нагрева и выдержки не выявило нарушений сплошности во фторопластовой матрице. Отсутствие термохимических реакций в полимере с промышленными добавками свинца, полученными путем распыления расплавленного свинца под высоким давлением, позволяет утверждать, что данные порошки не пирофорны.

Вероятно, что высокодисперсные частицы свинца, полученные восстановлением из PbO, в процессе восстановления имеют искаженную кристаллическую решетку. Подтверждение этому предположению находим в работе [19], где установлено, что самовозгорание металлических порошков значительно зависит от способа их получения и дисперсности порошков, однако только высокой дисперсности порошков недостаточно для появления пирофорных свойств. Большое влияние оказывает искажение кристаллической решетки.

Выводы

Анализ термохимических процессов, наблюдаемых во фторопластовой матрице со свинцовыми порошками при термообработке, показал зависимость реакционной способности зерен свинца от способов их получения. Порошки, полученные распылением расплавленного свинца под высоким давлением, не являются пирофорными. Порошки, полученные в восстановительной атмосфере из оксида свинца, находясь в тесном контакте с полимером в процессе нагрева и выдержки при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$, подвержены самовозгоранию.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции образцов с порошками свинца, восстановленными из оксида свинца в атмосфере диссоциированного аммиака, показал, что в процессе нагрева и термообработки в воздушной атмосфере наблюдается термохимическое взаимодействие фторопласта с не-

органическим наполнителем с образованием PbF_2 . Логично предположить, что образование PbF_2 возможно в случае, когда пиррофорные частицы свинца в контакте с полимером в процессе теплового воздействия окисляются до PbO и выступают в качестве инициатора деструкции политетрафторэтилена по механизму разрыва связи $C-F$ и затем самовозгораются, в результате чего образуются новые соединения.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН № 0273-2021-0007, программы «Приоритет-2030» ФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет «i.DIT».

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Рогов Виталий Евдокимович, д.т.н., с.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2249-0827>

Курбатов Роман Владимирович, вед. инж., к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9877-9005>

Бохоева Любовь Александровна, д.т.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6986-4307>

Список литературы

- [1] *Рогов В. Е., Курбатов Р. В., Бохоева Л. А.* Термохимическое взаимодействие оксида свинца с фторопластовой матрицей // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 2. С. 187–190.
<https://doi.org/10.1134/S0044461819020075>
[*Rogov V. E., Kurbatov R. V., Bokhoeva L. A.* Thermochemical reaction of lead oxide with a polytetrafluoroethylene matrix // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 2. P. 218–221.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219020071>].
- [2] *Федорченко И. М., Пугина Л. И.* Композиционные спеченные антифрикционные материалы. Киев: Наук. думка, 1980. С.150–154.
- [3] *Ашуйко В. А., Малашинок И. Е., Протасов С. К.* Некоторые проблемы плавки аккумуляторного пека во вращающейся печи // Химия и технология неорганических материалов и веществ. Тр. БГТУ. 2011. № 3. С. 30–33.
- [4] *Протасов С. К., Ашуйко В. А., Малашинок И. Е.* Выявление причин спонтанного самовозгорания аэрозоля пыли черного свинца // Вестн. Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь. 2014. №1. С. 11–14.
- [5] *Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В.* Процессы порошковой металлургии М.: МИСИС, 2001. Т. 1. С. 314–320.
- [6] *Осокин Е. Н., Еромасов Р. Г.* Процессы порошковой металлургии. Красноярск: СФУ, 2012. С. 344–346.
- [7] *Злобинский Б. М., Иоффе В. Г., Злобинский В. В.* Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972. С. 56–69.
- [8] Pat. UK 1471640 (publ. 1977). Lead charge.
- [9] А. с. 683245 СССР (опубл. 13.06.1979). Способ получения свинцовой шихты для композиционных материалов.
- [10] А. с. 1526245 СССР (опубл. 01.08.1989). Способ получения свинцового порошка из отработанных аккумуляторов.
- [11] *Pratt G. C.* Recent developments in polytetrafluoroethylene-based dry bearing materials and treatments // Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers, conference materials. 1966. V. 181. N 16. P. 58–69. https://doi.org/10.1243/PIME_CONF_1966_181_299_02.
- [12] *Pratt G. C.* Plastic — based Bearings — Lubrication and Lubricants / Ed. by E. R. Braithwaite. Amsterdam; London; New York: Elsevier Publ., 1967. P. 377–426.
- [13] *Рогов В. Е., Могнонов Д. М., Корнопольцев Н. В., Аюрова О. Ж., Максанова Л. А.* Свинцосодержащие антифрикционные материалы на основе политетрафторэтилена // Трение и износ. 2001. Т. 22. № 1. С. 104–108 [*Rogov V. E., Mogonov D. M., Kornopol'tsev N. V., Ayurova O. Zh., Maksanova L. A.* Lead containing polytetrafluoroethylene-based antifriction materials // J. Frict. Wear. 2001. V. 22. N 1. P. 94–98].
- [14] *Рогов В. Е.* О получении качественных изделий из свинцосодержащих фторопластовых композиций // Вестн. машиностроения. 2010. № 7. С. 53–59 [*Rogov V. E.* Producing high-quality parts from lead-bearing fluoroplastics // Russ. Eng. Res. 2010. V. 30. N 7. P. 695–699].
- [15] *Рогов В. Е., Цыренова Г. Д.* Взаимодействие свинцосодержащих наполнителей с фторопластовой матрицей при спекании // Фундам. проблемы совр. материаловедения. 2012. Т. 9. № 3. С. 315–318.
- [16] *Рогов В. Е.* Влияние дисперсности свинцовых порошков на износостойкие свойства фторопластовых композиций // Фундам. проблемы совр. материаловедения. 2009. Т. 6. № 1. С. 81–89.
- [17] *Панишин Ю. А., Малкевич С. Д., Дунаевская Ц. С.* Фторопласты. Л.: Химия, 1978. С. 201–206.
- [18] *Брык М. Т.* Деструкция наполненных полимеров М.: Химия, 1989. С. 98–105.

- [19] Горшков В. И. Самовозгорание веществ и материалов. М.: ВНИИПО, 2003. С. 245–247.
- [20] Пугачев А. К., Росляков О. А. Переработка фторопластов в изделия. Технология и оборудование. Л.: Химия, 1987. С. 101–104.
- [21] Машков Ю. К., Овчар М. Ю., Байбарацкая М. Ю., Мамаев О. А. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. М.: Машиностроение, 2005. С. 132.
- [22] Хатинов С. А., Артамонов Н. А. Создание нового антифрикционного и уплотнительного материала на основе радиационно-модифицированного политетрафторэтилена // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 89–96.
- [23] Зыбин Ю. А., Самосадский Н. Н. Наполненные фторопласты. Киев: Техника, 1965. С. 54.
- [24] Полянский Н. Г. Свинец. Аналитическая химия элементов. М.: Наука, 1986. С. 18–23.
-

УПРОЧНЕНИЕ ПОЛИАМИДА 6 И ЕГО КОМПОЗИТОВ С МОНТМОРИЛЛОНИТОМ ДОБАВКАМИ МАЛЕИНИЗИРОВАННОГО НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИБУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА

© В. Н. Адери́ха, В. Н. Кова́ль

Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси,
246050, Беларусь, г. Гомель, ул. Кирова, д. 32а
E-mail: vnad@tut.by

Поступила в Редакцию 31 мая 2022 г.

После доработки 22 июня 2022 г.

Принята к публикации 27 июля 2022 г.

Исследовано влияние добавки малеинизированного низкомолекулярного полибутадиенового каучука на структуру и механические свойства полиамида 6 и его композитов с исходным и органофилизированным монтмориллонитом. Композиты получали смешением в расплаве на двухшнековом экструдере, образцы для исследований изготавливали литьем под давлением, структуру и свойства композитов изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, динамического механического анализа и механических испытаний. Установлено, что модифицирование полиамида добавкой малеинизированного каучука повышает прочность, модули упругости при растяжении и изгибе, напряжение вытяжки и предельное удлинение при растяжении. Структурные изменения проявляются снижением показателя текучести расплава на 2 порядка и тангенса угла механических потерь при температуре выше температуры стеклования, свидетельствующих об увеличении молекулярного веса полимера. При совместном введении монтмориллонита и малеинизированного каучука характер изменения реологических и прочностных характеристик нанокомпозитов аналогичен изменениям, наблюдаемым при модифицировании ненаполненного полиамида 6. Согласно данным рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии, при переработке расплавов модифицированных композитов наблюдается повышение степени эксфолиации глины и ориентации ее частиц, что обеспечивает дополнительное повышение модуля упругости и прочности при изгибе по сравнению с аналогичными показателями при растяжении благодаря преимущественно нормальной ориентации частиц глины по отношению к изгибающему напряжению.

Ключевые слова: полиамид 6; малеинизированный каучук; упрочнение; удлинение цепи; эксфолиация; ориентация

DOI: 10.31857/S0044461822050073, EDN: DIVLCV

Полиамид 6 является одним из наиболее широко применяемых инженерных пластиков благодаря выигрышному сочетанию высоких прочностных и трибологических характеристик, технологичности, низкой стоимости. Использование волокнистых и дисперсных наполнителей позволило создать широкую гамму композиционных материалов на его основе с высокими прочностными характеристиками и улучшенными хладо- и теплостойкостью, однако задача создания новых материалов на его основе с улучшенными показателями свойств продолжает сохранять свою актуальность.

Одним из эффективных методов модифицирования поликонденсационных полимеров и полиамидов, в частности, является применение бифункциональных и многофункциональных удлинителей цепи, позволяющих увеличить молекулярный вес в реакциях линейного удлинения цепи при взаимодействии концевых групп с диизоцианатами, бислактамами, диангидридами, бисоксазолинами [1–4] или в реакциях ветвления/сшивания при взаимодействии с многофункциональными удлинителями цепи, представленных олигомерами с высоким содержанием реакционноспособных изоцианатных, эпоксидных,

малеинангидридных групп [5–7]. Последние применяются преимущественно в технологии рециклинга, но могут использоваться и для повышения комплекса свойств исходных полимеров и их композитов [6–9].

Использование многофункциональных удлинителей цепи олигомерного типа в качестве модификаторов представляет наибольший интерес, поскольку благодаря высокой концентрации реакционноспособных групп молекулы многофункциональных удлинителей цепи способны вступать во взаимодействие с несколькими макромолекулами полимера с образованием разветвленных и даже сшитых структур, что повышает вязкость и прочность расплавов, а также вязкость разрушения полученных материалов. В случае полиамидов высокую эффективность демонстрируют многофункциональные удлинители цепи с малеинангидридными группами [7]. Их применение способно улучшить показатели свойств как полимерных смесей, так и композитов и особенно перспективно при использовании наполнителей полярной природы с поверхностными функциональными группами, например силанольными. Взаимодействие макромолекул и многофункционального удлинителя цепи с образованием ковалентных либо водородных связей усиливает взаимодействие полимер–наполнитель, улучшает смачивание и передачу напряжения от полимерной матрицы к наполнителю, что и лежит в основе эффекта упрочнения полимерных композитов. При использовании в качестве наполнителей слоистых силикатов эффект может дополнительно возрастать за счет повышения степени эксфолиации наполнителя вследствие существенно большего повышения вязкости расплавов и, как следствие, сдвиговых напряжений [5, 7–9]. Подобный эффект увеличения степени эксфолиации органоглин при повышении молекулярного веса и вязкости расплава полиамида 6 ранее отмечали Fornes с соавт. [10].

Цель работы — исследовать влияние малеинизированного низкомолекулярного полибутадиенового каучука на структуру и свойства полиамида 6 и его нанокомпозитов с исходным и органофилизированным монтмориллонитом.

Экспериментальная часть

В работе использовали полиамид 6 (ОАО «Гродноазот») с показателем текучести расплава 10.2 г/10 мин при 250°C и нагрузке 2.16 кг. В качестве функционализированного каучука использовали малеинизированный низкомолекулярный полибутадиеновый каучук СКДН-М (ООО Предприятие «ДОРОС») с условной вязкостью 620 с при 50°C по вискозиме-

тру ВЗ-246 для сопла диаметром 6 мм, содержащий ~6.9 мас% привитых групп малеинового ангидрида. В качестве наполнителя использовали монтмориллонит марки Cloisite-Na⁺ и органофилизированный монтмориллонит марки Cloisite-30B (Southern Clay Company). В качестве антиоксиданта применяли азотсодержащий стерически затрудненный фенольный антиоксидант Irganox 1098 (BASF) — N, N'-гексан-1,6-диил-бис[3-(3,5-ди-*т*-мет-бутил-4-гидроксибензилпропионамид)] в количестве 0.2 мас%.

Полимерные композиты получали реакционной экструзией механической смеси компонентов на экструзионно-грануляционной линии на основе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 с однонаправленным вращением шнеков (диаметр шнеков — 35 мм, отношение длины к диаметру — 40, Zhangjiagang Jorbin Machinery) при температурах по зонам экструдера 220–260°C и скорости вращения шнеков 300 об·мин⁻¹. Полиамид и его композиты перед переработкой сушили в течение 2–3 ч в потоке горячего воздуха при 110°C. Составы композитов в порядке экструдирования и их обозначение приведены в табл. 1. В целях гомогенизации состава полученный экструдат усредняли перемешиванием. Контроль состава полученных композитов осуществляли пиролизом на воздухе (500°C, 1 ч) литников лопаток для испытаний на растяжение массой 0.4–1.0 г. Фактическое содержание глины, рассчитанное по массе коксового остатка после отжига, отличается от расчетного и приведено в табл. 1, что учитывалось при интерпретации результатов испытаний.

Образцы для испытаний изготавливали литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (Cheng Heng Industrial Co.) в необогреваемую форму при температуре расплава 245°C.

Показатели прочности при растяжении определяли на образцах тип 1А не ранее чем через 16 ч после изготовления.* Испытания проводили на машине FYWN-5K (Labthink Co.) при скорости перемещения подвижного захвата 500 мм·мин⁻¹, результаты измерений подвергали статистической обработке, представленные данные являются средними серии четырех параллельных измерений. Работу разрушения оценивали по площади под кривой напряжение–деформация при растяжении. Изгибающее напряжение при заданном значении прогиба (1.5 толщины образца) и модуль упругости при изгибе определяли на образцах в виде брусков размером 4 × 10 × 80 мм

* ГОСТ 11262–2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.

Таблица 1
Состав композитов

Номер состава	Обозначение состава	Полиамид, %	Cloisite-Na ⁺ , %	Cloisite-30B, %	Каучук, %	Irganox 1098, %	Масса остатка после отжига на воздухе в течение 1 ч при 500°C К, %
1	Полиамид 6	99.8	0	0	0	0.2	0
2	Полиамид/Cloisite-Na ⁺	96.8	3.0	0	0	0.2	1.9
3	Полиамид/каучук	96.8	—	0	3.0	0.2	0.2
4	Полиамид/каучук/Cloisite-Na ⁺	93.8	3.0	0	3.0	0.2	1.19
5	Полиамид/Cloisite-30B	96.8	—	3.0	0	0.2	2.41
6	Полиамид/каучук/Cloisite-30B	93.8	—	3.0	3.0	0.2	3.42

при скорости перемещения индентора 1 мм·мин⁻¹. * Ударную вязкость по Шарпи с острым надрезом определяли на маятниковом копре PIT 550J (Shenzhen Wance Testing Machine Co.) при температуре 23°C. **

Температуры максимумов скорости процессов плавления, кристаллизации и их энтальпии определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 214 Polyma (NETZSCH-Gerätebau GmbH) при скорости нагрева–охлаждения 10 град·мин⁻¹ в атмосфере азота в интервале температур 20–260°C с выдержкой при 260°C в течение 1 мин. В качестве образцов использовали срезы из объема литьевых образцов. Степень кристалличности рассчитывали по формуле

$$\chi = \frac{\Delta H_{\text{эксп}} M_{\text{па}}}{H_0 M_{\text{обр}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{эксп}}$ — измеренное значение энтальпии, H_0 — энтальпия плавления полностью кристаллического полиамида (240 Дж·г⁻¹ [11]), $M_{\text{па}}$ — содержание полиамида 6 в образце с учетом результатов отжига, $M_{\text{обр}}$ — масса образца.

В расчетах использовали энтальпию пика кристаллизации в интервале 150–200°C первого цикла нагрева–охлаждения.

Реологическое поведение расплавов композитов оценивали по значениям показателя текучести расплава, определяемым на приборе 5MPCA (RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd) при температуре 250°C и нагрузке 21.6 Н (диаметр капилляра 2.095 мм, дли-

тельность выдержки расплава в плавильном цилиндре прибора 4 мин). ***

Рентгеноструктурный анализ выполняли на литьевых образцах в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 2 мм на приборе GNR APD 2000 PRO (G.N.R. s.r.l.) при использовании излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ нм) в диапазоне углов отражения $2\theta = 2^\circ\text{--}30^\circ$ с шагом сканирования 0.05° и временем на точку 0.5 с. При проведении расчетов интенсивность рефлексов корректировали на величину сигнала аморфного гало. Межплоскостное расстояние d рассчитывали по формуле Брэгга:

$$\sin\theta = n\lambda/2d. \quad (2)$$

Обсуждение результатов

Введение в полиамид исходного и органофилизированного монтмориллонита (составы № 2, 5) снижает показатель текучести расплава на 15–20%, тогда как введение аналогичных количеств функционализированного каучука снижает ПТР в ~20–80 раз (табл. 2).

Наиболее вероятной причиной резкого увеличения вязкости расплава как при введении функционализированного каучука (уменьшение показателя текучести расплава более чем в 50 раз), так и при совместном введении функционализированного каучука и глины (~80 раз у композита полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺) является увеличение молекулярного веса полиамида за счет реакций линейного роста и преимущественно длинноцепного ветвления макромолекул вследствие взаимодействия карбоксильных групп каучука, образующихся из малеинангидридных групп в присут-

* ГОСТ 4648–2014. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. ГОСТ 9550–81. Пластмассы Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе.

** ГОСТ 4647–2015. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи.

*** ГОСТ 11645–73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов.

Таблица 2
Показатель текучести расплава и коксовый остаток композитов

Показатель	Полиамид	Полиамид/ Cloisite-Na ⁺	Полиамид/ каучук	Полиамид/ каучук/ Cloisite-Na ⁺	Полиамид/ Cloisite-30В	Полиамид/ каучук/ Cloisite-30В
Показатель текучести расплава, г/10 мин	10.24	8.72	0.19	0.13	7.65	0.45
Коксовый остаток при прокаливании К, мас%	0	1.9	0.2	1.19	2.41	3.42

ствии следов воды, с концевыми амино- и образующимися при термическом распаде основной цепи полиамида амидными группами согласно схемам, предложенным в [8, 12]. Несмотря на более высокое содержание наполнителя, снижение показателя текучести расплава у композита полиамид/каучук/Cloisite-30В заметно слабее по сравнению с исходным полиамидом (примерно в 20 раз), чем у аналогичного композита полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺, что может быть обусловлено влиянием поверхностно-активных веществ в составе Cloisite-30В на взаимодействие каучука с полиамидом и Cloisite-Na⁺.

Исходный полиамид характеризуется рефлексом при $2\theta \approx 21.2^\circ$, относительно малая интенсивность которого свидетельствует о слабой упорядоченности надмолекулярной структуры и значительной аморфизации поверхностного слоя образца вследствие высокой скорости охлаждения расплава при литье в необогреваемую форму. Его положение и отсутствие других рефлексов свидетельствует о наличии небольшого количества γ -кристаллической формы полиамида, предпочтительно образующейся при высоких скоростях охлаждения расплава [11]. Судя по росту интенсивности рефлекса при 21.2° , содержание γ -кристаллической формы в поверхностном слое увеличивается пропорционально содержанию глины в композитах в соответствии с представлениями о гетерофазном инициировании поверхности частиц глины кристаллизации полиамида в γ -форме [13, 14]. Его интенсивность возрастает и для состава полиамид/каучук, в котором вопреки плану эксперимента присутствует «следовое» (0.2%) количество Cloisite-Na⁺ после экструзии состава № 2 полиамид/монтмориллонит.

Наряду с рефлексом полиамида при $2\theta \approx 21.2^\circ$ на дифрактограммах композитов, модифицированных каучуком, наблюдаются рефлексы при $2\theta \approx 20.1^\circ$ и $2\theta \approx 23.4^\circ$, относящиеся к α -кристаллической форме полиамида [11], интенсивность которых выше в композитах полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺ по сравнению с полиамид/каучук/Cloisite-30В (рис. 1, зависимости 4, 6). Это указывает на стимуляцию каучуком

кристаллизации полиамида в α -форме вследствие снижения скорости кристаллизации [11], вызванного резким ростом вязкости расплава (табл. 1), с одной стороны, и, предположительно, частичного экранирования поверхности монтмориллонита (хемо)-сорбированным слоем каучука, снижающего концентрацию центров гетерофазной кристаллизации полиамида в γ -форме, с другой. В пользу этого также свидетельствует снижение интенсивности рефлексов α -кристаллической формы полиамида при замене исходного Cloisite-Na⁺ на Cloisite-30В, органотифилизация поверхности которого, по-видимому, мешает адсорбции каучука и тормозит образование α -формы.

Рефлекс силикатного каркаса Cloisite-Na⁺ при $2\theta \approx 7.6^\circ$ (рис. 1), кривая 8; рис. 2) смещается в композите полиамид/Cloisite-Na⁺ к углу $2\theta \approx 4.63^\circ$, несколько меньшему, чем у исходного Cloisite-30В (кривая 7), и лишь незначительно превышает наблюдаемый у композита полиамид/Cloisite-30В ($2\theta \approx 4.53^\circ$), что свидетельствует о протекании интеркаляции и эксфолиации исходного Cloisite-Na⁺ в процессе расплавной экструзии.

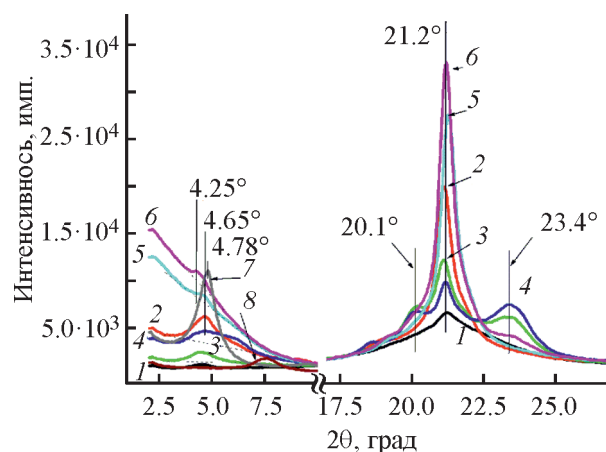


Рис. 1. Дифрактограммы полиамида 6 (1) и его композитов полиамид/Cloisite-Na⁺ (2), полиамид/каучук (3), полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺ (4), полиамид/Cloisite-30В (5) и полиамид/каучук/Cloisite-30В (6), Cloisite-30В (7) и Cloisite-Na⁺ (8).

Таблица 3

Угол отражения 2θ , интенсивность рефлекса силикатного каркаса и межслоевое расстояние исследуемых материалов

Показатель	Cloisite- Na^+	Cloisite-30В	Полиамид	Полиамид/ Cloisite- Na^+	Полиамид/ каучук	Полиамид/ каучук/ Cloisite- Na^+	Полиамид/ Cloisite-30В	Полиамид/ каучук/ Cloisite-30В
2θ , град	7.6	4.78	4.5	4.63	4.33	4.6	4.53	4.25
Абсолютная интенсивность при 2θ , имп.	1704	11022	1016	5070	1180	3550	7404	10014
Относительная интенсивность рефлекса при 2θ , имп.	1172	8624	438	2932	1023	1848	733	1026
Межслоевое расстояние, нм	1.16	1.85	н.п.	1.91	2.04	1.92	1.96	2.07
Коксовый остаток при прокаливании К, мас%	н.д.	н.д.	0	1.9	0.2	1.19	2.41	3.42

Примечание. н.п. — неприменимо, н.д. — нет данных.

Интенсивность рефлекса относительно фонового отражения у композитов с Cloisite- Na^+ существенно выше, чем у композитов с Cloisite-30В, при меньшем фактическом наполнении (рис. 1, табл. 3), что говорит о большем содержании многослойных частиц, т. е. относительно слабой эксфолиации немодифицированной глины. Рефлекс дифрактограммы состава полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ (рис. 1, кривая 4) размыт и менее симметричен по сравнению с составами полиамид/каучук и полиамид/ Cloisite- Na^+ , что обусловлено образованием интеркалатов с расширенным диапазоном межслоевых расстояний, вероятной причиной чего является рост вязкости расплава, повышающий сдвиговые напряжения при экструзии и литье [10], и усиление взаимодействия наполнителя с матрицей, модифицированной адгезионно-активным каучуком. Наиболее эффективно диспергирование наполнителя с преобладанием эксфолиации протекает при одновременном введении каучука и органоглины в композите полиамид/каучук/Cloisite-30В, о чем свидетельствуют смещение рефлекса в сторону малых углов по сравнению с нанокompозитом полиамид/ Cloisite-30В с $2\theta \approx 4.53^\circ$ к $\sim 4.25^\circ$, соответствующее росту межслоевого расстояния с 1.96 до 2.07 нм (табл. 3), и малая интенсивность рефлекса относительно фонового отражения при большем содержании наполнителя, указывающая на снижение толщины частиц глины.

Отметим, что зависимость интенсивности рефлексов силикатного каркаса при $2\theta = 4.25^\circ - 4.7^\circ$ от фактического содержания глины носит линейный характер с коэффициентом корреляции $R = 0.996$, что

подтверждает результаты пиролиза и гомогенность состава композитов в литьевых образцах.

Температура кристаллизации в присутствии Cloisite- Na^+ у композита полиамид/Cloisite- Na^+ повышается, а при введении органофилизированного Cloisite-30В в композите полиамид/Cloisite-30В несколько снижается. Повышение данного показателя обычно объясняют инициированием гетерофазной кристаллизации полиамида поверхностью частиц глины, характерным для низких концентраций и (или) низких степеней ее эксфолиации и высоких скоростей охлаждения, при этом с ростом степени эксфолиации наполнителя может наблюдаться не ускорение, а торможение процесса (и снижение температуры

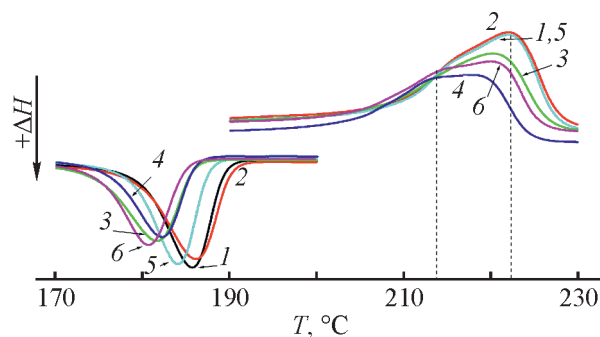


Рис. 2. Зависимость изменения энтальпии по данным дифференциальной сканирующей калориметрии при неизотермической кристаллизации и втором плавлении полиамида (1) и его композитов: полиамид/Cloisite- Na^+ (2), полиамид/каучук (3), полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ (4), полиамид/Cloisite-30В (5), полиамид/каучук/Cloisite-30В (6).

кристаллизации), обусловленное стерическими эффектами [11, 15, 16].

Действительно, состав полиамид/Cloisite- Na^+ характеризуется более высокой скоростью неизоэнтальной кристаллизации полиамида с достижением минимальной величины половинного времени кристаллизации, максимальных значений температуры и степени кристалличности χ в исследуемом ряду (табл. 4), что свидетельствует об активном межфазном взаимодействии глины с полиамидом, обуславливающим предпочтительную кристаллизацию полиамида в γ -кристаллической форме [13, 14]. Напротив, в присутствии Cloisite-30В наблюдается небольшое уменьшение скорости кристаллизации с увеличением половинного времени кристаллизации, снижение температуры и степени кристалличности как по сравнению с композитом полиамид/Cloisite- Na^+ , так и в сравнении с исходным полиамидом, что с учетом близкого содержания наполнителя в указанных композитах обусловлено более полной эксфолиацией органоглины по сравнению с немодифицированным Cloisite- Na^+ (рис. 1) и диффузионным торможением укладки макроцепей.

Введение каучука замедляет кристаллизацию полиамида в большей степени, судя по увеличению половинного времени кристаллизации, снижению температуры более чем на 4°C и уменьшению степени кристалличности композита полиамид/каучук при следовом содержании Cloisite- Na^+ (табл. 4), причиной чему является упомянутый рост вязкости расплава при введении каучука, при этом дополнительное введение Cloisite- Na^+ (рис. 2, состав 4) не повышает, как в двухкомпонентном композите, а, напротив, еще больше снижает температуру и увеличивает время кристаллизации вследствие повышения эффектив-

ности диспергирования наполнителя и роста стерических затруднений.

Сопоставление значений температуры плавления и показателя текучести расплава показывает, что температура плавления монотонно снижается по мере увеличения вязкости расплава (с коэффициентом корреляции $R = 0.919$), что позволяет считать это следствием в первую очередь диффузионного торможения кристаллизации при охлаждении расплавов. На эндотермах плавления полиамида в трехкомпонентных композитах появляется выраженный перегиб при $\sim 214^\circ\text{C}$ (рис. 2, составы 4, 6), свидетельствующий об увеличении содержания в объеме композита γ -кристаллической формы по сравнению с α -формой ($T_{\text{пл}} \approx 220^\circ\text{C}$) [14, 15], что в соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа может также быть обусловлено улучшением эксфолиации глины, инициирующей гетерофазную кристаллизацию полиамида в γ -кристаллической форме.

В области температуры стеклования введение силикатов снижает величину $\text{tg}\delta$ по сравнению с исходным полиамидом (рис. 3, кривые 2, 5, 6), что обусловлено ограничением сегментальной подвижности макромолекул аморфной фазы на границе кристаллит-аморфная фаза и аморфная фаза-силикат. Введение каучука в полиамид и его силикатсодержащие композиты несколько увеличивает величину $\text{tg}\delta$ относительно исходных составов.

В области высокоэластичности релаксационное поведение изучаемых композитов существенно различается и зависит от типа глины: у исходного полиамида и его композитов с Cloisite-30В $\text{tg}\delta$ в интервале $\sim 90\text{--}170^\circ\text{C}$ имеет повышенную величину по сравнению с композитами, содержащими Cloisite- Na^+ , что свидетельствует о повышенных механических

Таблица 4

Структурные характеристики по данным дифференциальной сканирующей калориметрии и показатель текучести расплава композитов

Показатель	Полиамид	Полиамид/ Cloisite- Na^+	Полиамид/ каучук	Полиамид/ каучук/ Cloisite- Na^+	Полиамид/ Cloisite-30В	Полиамид/ каучук/ Cloisite-30В
Коксовый остаток при прокаливании, мас%	0	1.9	0.2	1.19	2.41	3.42
Температура кристаллизации, $^\circ\text{C}$	185.6	186.1	181.8	181.5	184.2	180.9
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	222.0	221.6	219.9	218.3	222,0	219,7
Половинное время кристаллизации, мин	0.736	0.724	0.770	0.795	0.755	0.857
Степень кристалличности, %	33.45	34.03	32.35	31.14	31.48	31.55
Показатель текучести расплава, г/10 мин	10.24	8.72	0.19	0.13	7.65	0.45

потерях на внутреннее трение, вероятно обусловленных значительным содержанием пластификатора в составе органоглины. Снижение $\text{tg}\delta$ составов № 2–4 с исходным Cloisite- Na^+ ниже уровня наблюдаемого у полиамида, по-видимому, обусловлено уменьшением потерь вследствие роста молекулярного веса и сопутствующего снижения содержания хвостов макромолекул [17–19], а также интенсификации межфазного взаимодействия полиамида с Cloisite- Na^+ , достигающего максимума в случае композита полиамид/Cloisite- Na^+ , о чем свидетельствует повышение температуры и степени кристалличности по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (табл. 4). Увеличение молекулярного веса в присутствии каучука также проявляется небольшим повышением температуры перехода в вязкотекучее состояние композитов полиамида с органоглиной (рис. 3, кривые 5, 6).

Зависимости напряжение–деформация при растяжении полиамида и его композитов показывают (рис. 4), что вводимые добавки как каучука, так и глины повышают вязкость разрушения полиамида, модуль упругости, верхний и нижний пределы текучести, прочность и относительное удлинение при разрыве. Эффект от введения каучука сходен в композитах полиамид/каучук и полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ (рис. 4, зависимости 3, 4) и также проявляет себя при растяжении ростом нижнего предела текучести (напряжения вытяжки), что связывают с ростом молекулярного веса, обуславливающим повышение плотности узлов зацеплений в физической или степени сшивки в химической сетке [20, 21], и, вероятно усилен в данном случае длинноцепным ветвлением. Кроме того, именно эти композиты характеризуются пониженной температурой плавления (табл. 3), свидетельствующей об уменьшении латеральной толщины

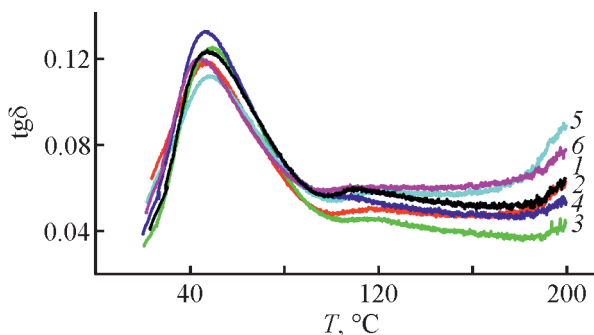


Рис. 3. Зависимость тангенса угла механических потерь полиамида (1) и его композитов: полиамид/Cloisite- Na^+ (2), полиамид/каучук (3), полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ (4), полиамид/Cloisite-30B (5), полиамид/каучук/Cloisite-30B (6) — от температуры испытаний.

кристаллитов, а следовательно, обладают относительно мелкокристаллической структурой и повышенной плотностью сетки межмолекулярных зацеплений.

Композит полиамид/каучук/Cloisite-30B отличается от полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ более низким относительным удлинением и отсутствием деформационного упрочнения при разрыве, вероятно, вследствие как более высокого содержания наполнителя (3.42 мас%), так и более эффективного расслоения органоглины (рис. 1), соответственно более высокой концентрации частиц наполнителя, выступающих препятствиями для распространения шейки. При этом композит, имеющий в своем составе каучук, превосходит аналогичный композит без него (рис. 4, кривые 5, 6) по относительному удлинению, работе разрушения при растяжении и ударной вязкости (табл. 5).

Обращает на себя внимание тот факт, что введение каучука в полиамид повышает прочность и модуль упругости при испытаниях на изгиб в гораздо большей степени, чем при растяжении (табл. 5). Относительный прирост прочности и модуля упругости при изгибе у композита полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ достигает соответственно 47 и 46% (наполнение 1.2 мас%) и 74 и 94% у композита полиамид/каучук/Cloisite-30B (наполнение 3.42 мас%), тогда как при растяжении прирост модуля упругости не превышает 29%.

Такое различие, по-видимому, является следствием большей чувствительности полимерных композитов к росту трещин при растяжении, чем при сжатии [18], одной из составляющих напряжения изгиба.

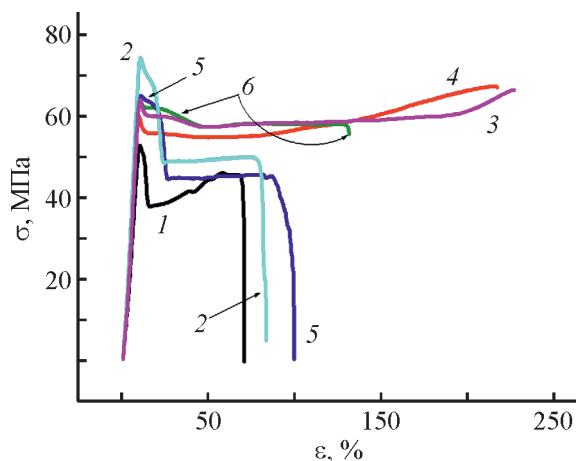


Рис. 4. Зависимость напряжение–деформация при растяжении исходного полиамида (1) и его композитов: полиамид/Cloisite- Na^+ (2), полиамид/каучук (3), полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ (4), полиамид/Cloisite-30B (5), полиамид/каучук/Cloisite-30B (6).

Таблица 5
Механические характеристики полиамидных композитов

Состав	Верхний предел текучести при растяжении σ_b , МПа (%)	Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %	Нижний предел текучести при растяжении σ_b , МПа (%)	Разрушающее напряжение при растяжении σ_p , МПа	Изгибающее напряжение при заданной величине прогиба $\sigma_{из}$, МПа (%)	Модуль упругости при изгибе $E_{из}$, ГПа (%)	Модуль упругости при растяжении E_y , ГПа (%)	Работа растяжения, Дж	Ударная вязкость с надрезом по Шарпи А, кДж·м ⁻²	Коксовый остаток при прокаливании К, мас.%
Полиамид	56.5 ± 2.67 (100)	54.4 ± 19.9	40.0 ± 1.7 (100)	44.9 ± 3.2	52.75 ± 1.04 (100)	1.591 ± 0.047 (100.0)	3.087 ± 0.095 (100.0)	2191.5 ± 837.2	9.3 ± 0.3	0
Полиамид/ Cloisite-Na ⁺	72.2 ± 1.75 (128)	66.1 ± 40.4	47.1 ± 0.9	48.7 ± 1.5	74.48 ± 10.21 (141)	2.173 ± 0.196 (136.6)	3.746 ± 0.354 (121.3)	3922.7 ± 1568.7	7.0 ± 0.3	1.9
Полиамид/ каучук	64.1 ± 2.6 (113)	189.6 ± 48.2	55.9 ± 2.0 (140)	62.36 ± 3.6	73.07 ± 1.92 (139)	2.162 ± 0.112 (135.9)	3.5 ± 0.103 (113.4)	10992.3 ± 2993.7	11.16 ± 0.35	0.2
Полиамид/ каучук/ Cloisite-Na ⁺	66.3 ± 1.1 (117)	213.5 ± 8.6	55.8 ± 1.0 (140)	66.2 ± 0.8	77.78 ± 1.86 (147)	2.321 ± 0.043 (145.9)	3.367 ± 0.117 (109.1)	12362.7 ± 611.5	11.4 ± 0.26	1.19
Полиамид/ Cloisite-30B	66.4 ± 0.9 (117)	76.9 ± 27.6	45.5 ± 1.5	45.6 ± 0.6	85.93 ± 2.57 (163)	2.673 ± 0.088 (168.0)	3.982 ± 0.259 (129.0)	3324.2 ± 1350.5	8.2 ± 0.6	2.41
ПА6/каучук/ Cloisite-30B	63.1 ± 2.1 (112)	134.0 ± 33.3	56.8 ± 0.8 (142)	57.8 ± 0.6	91.84 ± 0.51 (174)	2.905 ± 0.007 (182.6)	3.955 ± 0.097 (128.1)	7595.6 ± 1916.8	10.4 ± 1.5	3.42

Кроме того, усиление эффекта армирования в трехкомпонентных композитах, вероятно, обусловлено влиянием ориентации частиц анизотропного слоистого наполнителя с учетом расположения литников в торце образцов. Вследствие этого преимущественно нормальная ориентация частиц по отношению к испытательному напряжению при изгибе обеспечивает максимальный вклад частиц высокомодульного наполнителя в показатели свойств композита, тогда как при продольной их ориентации при испытаниях на растяжение вклад наполнителя уменьшается.

Отметим, что по этой причине показатели прочности при изгибе более чувствительны к эффективности диспергирования наполнителя, что наиболее заметно при использовании исходного Cloisite-Na⁺. Средние значения прочности и модуля упругости при изгибе композита полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺, содержащего 1.19% Cloisite-Na⁺ (77.78 ± 1.86 МПа и 2.321 ± 0.043 ГПа), оказываются выше, чем у содержащего 1.9% Cloisite-Na⁺ композита полиамид/Cloisite-Na⁺ (74.48 ± 10.21 МПа и 2.173 ± 0.196 ГПа) (табл. 5). Причина этого, по-видимому, заключается в повышении степени эксфолиации глины в присутствии каучука, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа по зависимости интенсивности малоуглового диффузного отражения при $2\theta = 2.1^\circ$ от содержания глины, величина которого должна быть пропорциональна площади поверхности

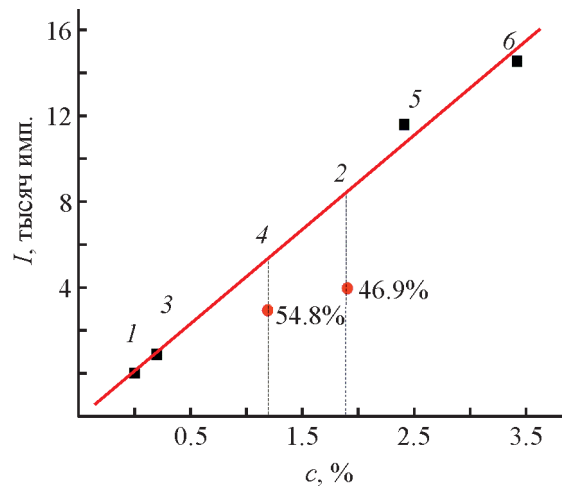
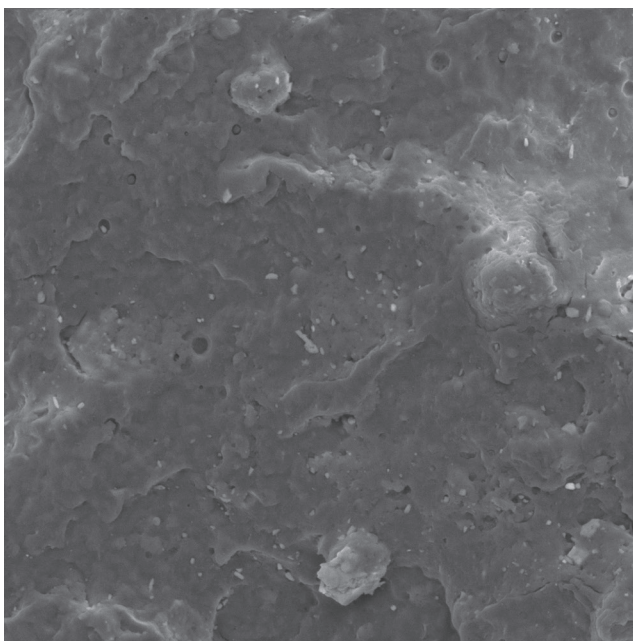


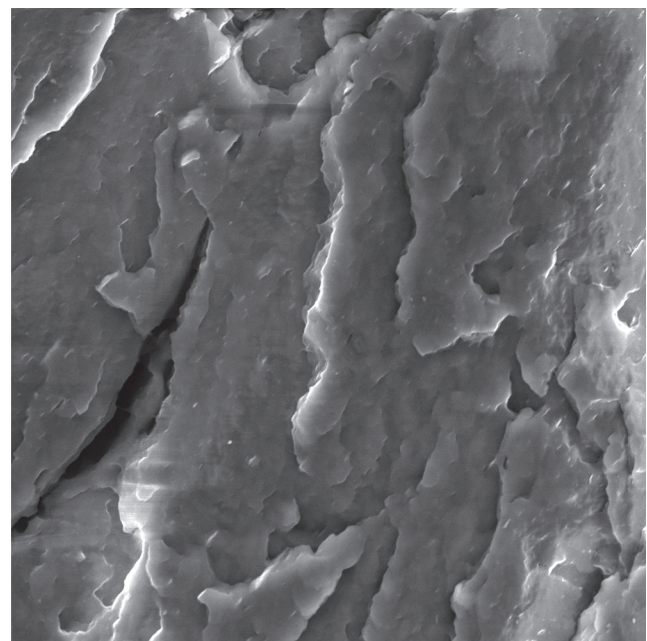
Рис. 5. Зависимость интенсивности диффузного отражения при $2\theta = 2.1^\circ$ для исходного полиамида (1) и его композитов: полиамид/Cloisite-Na⁺ (2), полиамид/каучук (3), полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺ (4), полиамид/Cloisite-30В (5), полиамид/каучук/Cloisite-30В (6) — от фактического содержания глины.

частиц наполнителя при условии одинаковой эффективности диспергирования (рис. 5). Интенсивность отражения у композитов с монтмориллонитом ниже ожидаемой в предположении такого же уровня эксфолиации, как при использовании органоглины (указанный на графике коэффициент корреляции $R = 0.996$ рассчитан для составов № 1, 3, 5, 6). Оцененная та-



а

20 мкм



б

20 мкм

Рис. 6. Электронные микрофотографии поверхностей скола композитов полиамид/Cloisite-Na⁺ (а) и полиамид/каучук/Cloisite-Na⁺ (б).

ким образом относительная степень эксфолиации глины составляет ~48% для композита полиамид/Cloisite- Na^+ и увеличивается до ~57% для композита полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ .

Различия в эффективности диспергирования Cloisite- Na^+ в присутствии каучука хорошо видны на изображениях сколов композитов (рис. 6). В композите полиамид/Cloisite- Na^+ наполнитель распределен в матрице достаточно равномерно в виде хаотично ориентированных частиц размером преимущественно 1–2 мкм, наряду с которыми присутствуют агломераты размером до 5–6 мкм (рис. 6, а). В присутствии каучука агломераты на поверхности скола не наблюдаются, наполнитель хорошо совмещен с матрицей и диспергирован до пластинок субмикрометровой толщины, ориентированных по направлению течения расплава (рис. 6, б). Это усиливает эффект армирования, снижает дефектность композитов и наряду с эффектом удлинения цепи способствует дополнительному упрочнению композитов. Материалы характеризуются повышенными по сравнению с аналогичными двухкомпонентными композитами пластичностью и ударной вязкостью, изменения которых симбатны величине работы разрушения при растяжении. Введение каучука в композит с органоглиной обеспечивает достоверное повышение ударной вязкости, несмотря на одновременный рост содержания наполнителя и жесткости.

Выводы

Исследовано влияние малеинизированного низкомолекулярного полибутадиенового каучука СКДН-М на структуру, реологические свойства расплава, статические и динамические механические характеристики полиамида 6 и его нанокомпозитов с монтмориллонитом. Установлено, что модифицирование полиамида каучуком СКДН-М приводит к резкому росту вязкости расплава, что свидетельствует об эффективном удлинении и, возможно, ветвлении цепей полиамида и подтверждается снижением тангенса угла механических потерь в высокоэластическом состоянии. Это обеспечивает формирование полимерной матрицы с повышенной плотностью узлов межмолекулярных зацеплений и повышенной вязкостью разрушения при статическом и динамическом нагружении.

При модифицировании полиамида 6 добавками СКДН-М и исходного Cloisite- Na^+ упрочнение композита за счет удлинения макроцепей дополняется эффектом улучшения эксфолиации слоистого наполнителя, обусловленного резким ростом вязкости расплава и уменьшением дефектности образцов.

Улучшенная эксфолиация наполнителя, как фактор дополнительного упрочнения композитов полиамид/каучук/Cloisite- Na^+ , наиболее выражено проявляет себя при испытаниях на изгиб, что объясняется преимущественно нормальной ориентацией пластинок наполнителя по отношению к испытательному напряжению, увеличивающей вклад высокомодульного наполнителя в показатели прочности композита.

Благодарности

В. А. Шаповалов провел физико-механические испытания образцов композитов, В. В. Кудрицкий получил изображения сколов образцов композитов методом сканирующей электронной микроскопии и дифрактограммы методом рентгеноструктурного анализа.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках задания 4.2.2 «Научное обоснование технологии многофункциональных полимерных композитов со специальными свойствами» государственной программы научных исследований «8. Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «8.4. Многофункциональные полимерные материалы» Национальной академии наук Беларуси.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Адериха Владимир Николаевич, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4156-8017>

Коваль Василий Николаевич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5368-546X>

Список литературы

- [1] Qian Z., Chen X., Xu J., Guo B. Chain extension of PA1010 by reactive extrusion by diepoxide 711 and diepoxide TDE85 as chain extenders // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 94. P. 2347–2355.
<https://doi.org/10.1002/app.21043>
- [2] Eichhorn K.-J., Lehmann D., Voigt D. Characterization of low molecular weight carboxyl-terminated polyamides obtained by reactive extrusion of polyamide 6 with trimellitic anhydride // J. Appl. Polym. Sci.

1996. V. 62. P. 2053–2060. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961219\)62:12<2053::AID-APP8>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961219)62:12<2053::AID-APP8>3.0.CO;2-G)
- [3] Schacker O., Braun D., Hellmann G. Chain extension of oligoamide or polyamide in an extruder // *Macromol. Mater. Eng.* 2001. V. 286. N 7. P. 382–387. [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20010701\)286:7<382::AID-MAME382>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20010701)286:7<382::AID-MAME382>3.0.CO;2-7)
- [4] Ozmen S.C., Ozkoc G., Serhatli E. Thermal, mechanical and physical properties of chain extended recycled polyamide 6 via reactive extrusion: Effect of chain extender types // *Polym. Degrad. Stab.* 2019. V. 162. P. 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.026>
- [5] Tuna B., Benkreira H. Reactive extrusion of polyamide 6 using a novel chain extender // *Polym. Eng. Sci.* 2019. V. 59. N 2. E25–E31. <https://doi.org/10.1002/pen.24944>
- [6] Frenz V., Scherzer D., Villalobos M., Awojulu A. A., Edison M., van der Meer R. Multifunctional polymers as chain extenders and compatibilizers for polycondensates and biopolymers // *ANTEC*. 2008. P. 1682–1686.
- [7] Standau T., Nofar M., Dörr D., Ruckdäschel H., Altstädt V. A Review on multifunctional epoxy-based Joncryl® ADR chain extended thermoplastics // *Polym. Rev.* 2022. V. 62. N 2. P. 296–250. <https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1918710>
- [8] Tuna B., Benkreira H. Chain extension of recycled PA6 // *Polym. Eng. Sci.* 2018. V. 58. N 7. P. 1037–1042. <https://doi.org/10.1002/pen.24663>
- [9] Tuna B., Benkreira H. Chain extension of polyamide 6/ organoclay nanocomposites // *Polym. Eng. Sci.* 2019. V. 59. P. 1233–1241. <https://doi.org/10.1002/pen.25106>
- [10] Fornes T.D., Yoon P.J., Keskkula H., Paul D. R. Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 9929–9940. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00552-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00552-3)
- [11] Fornes T.D., Paul D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 3945–3961. [http://doi:10.1016/S0032-3861\(03\)00344-6](http://doi:10.1016/S0032-3861(03)00344-6)
- [12] Van Duin M., Aussems M., Borggrave R. J. M. Graft formation and chain scission in blends of polyamide-6 and -6.6 with maleic anhydride containing polymers // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1998. V. 36. P. 179–188. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19980115\)36:1<179::AID-POLA22>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19980115)36:1<179::AID-POLA22>3.0.CO;2-F)
- [13] Lincoln D. M., Vaia R. A., Wang Z., Hsiao B. S., Krishnamoorti R. Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites // *Polymer*. 2001. V. 42. N 25. P. 09975–09985. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00542-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00542-0)
- [14] Mathias L. J., Davis R. D., Jarrett W. L. Observation of α and γ crystal forms and amorphous regions of nylon 6-clay nanocomposites using solid-state ^{15}N nuclear magnetic resonance // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 7958–7960. <https://doi.org/10.1021/ma991307p>
- [15] Miri V., Elkoun S., Peurton F., Vanmansart C., Lefebvre J.-M., Krawczak P., Seguela R. Crystallization kinetics and crystal structure of nylon 6-clay nanocomposites: Combined effects of thermomechanical history, clay content, and cooling conditions // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 9234–9244. <https://doi.org/10.1021/ma801804y>
- [16] Homminga D. S., Goderis B., Mathot V. B. F., Groeninckx G. Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part III. Polyamide-6/montmorillonite nanocomposites, influence of matrix molecular weight, and of montmorillonite type and concentration // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 1630–1639. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.141>
- [17] Fox T. G., Flory P. J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight // *J. Appl. Phys.* 1950. V. 21. P. 581–591. <https://doi.org/10.1063/1.1699711>
- [18] Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Пер. с англ. П. Г. Бабаевского. М.: Химия, 1978. С. 105–108 [Nielsen L. E. Mechanical properties of polymers and composites. New York: Marcel Dekker, INC., 1974].
- [19] Kevin P. Menard dynamic mechanical analysis. A Practical introduction. CRC Press, 1999. P. 113–118.
- [20] Govaert L. E., Tervoort T. A. J. Strain hardening of polycarbonate in the glassy state: Influence of temperature and molecular weight // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2004. V. 42. N 11. P. 2041–2049. <https://doi.org/10.1002/polb.20095>
- [21] van Melick H. G. H., Govaert L. E., Meijer H. E. H. On the origin of strain hardening in glassy polymers // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 2493–2502. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00112-5)

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ МЕДИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПАРЫ МЕДЬ–ТИТАН ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

© А. Баешов¹, А. К. Баешова², А. Н. Жылысбаева³,
А. С. Кадирбаева², Р. Н. Нурдиллаева^{4,*}

¹ Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, д. 142

² Казахский Национальный университет им. аль-Фараби,
050040, Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, д. 71

³ Южно-Казахстанский государственный педагогический университет,
160012, Казахстан, г. Шымкент, ул. А. Байтурсынова, д. 13

⁴ Международный казахско-турецкий университет им. Ходжи Ахмеда Ясави,
161200, Казахстан, г. Туркестан, пр. Б. Саттарханова, д. 29

* E-mail: raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz

Поступила в Редакцию 26 января 2022 г.

После доработки 12 июля 2022 г.

Принята к публикации 12 июля 2022 г.

Показана возможность получения порошков меди при использовании переменного тока промышленной частоты. Электрохимическая цепь состояла из двух электролизеров, параллельно соединенных между собой. В каждом электролизере была установлена электродная пара медь–титан. Электролитом служил водный раствор, содержащий сульфат меди(II). В электролизере 1 в процессе электролиза медный электрод растворяется в положительном полупериоде с образованием Cu^{2+} , которые восстанавливаются на титановом электроде до Cu^0 в виде дисперсного порошка. В электролизере 2 в этом полупериоде процесс электролиза не протекает. При изменении направления тока электролиз осуществляется только в электролизере 2. Установлено, что при изменении плотности тока в интервале $10\text{--}75 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-2}$ выход по току Cu^0 в каждом электролизере увеличивается от 31 до 85.2%. При изменении концентрации Cu^{2+} в пределах $5\text{--}10 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ выход по току Cu^0 в каждом электролизере повышается до 84.2%. В результате процесса формируются ультрадисперсные порошки меди. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что средние размеры частиц порошков меди не превышают 1 мкм.

Ключевые слова: переменный ток; поляризация; полупериоды; медный электрод; титановый электрод; ультрадисперсные медные порошки

DOI: 10.31857/S0044461822050085, EDN: DJASJJ

Ультрадисперсные порошки меди, которые широко применяются при изготовлении деталей сложной

конфигурации, в основном получают электрохимическими способами [1, 2]. В условиях поляризации по-

стоянным током получение порошков меди с высокой дисперсностью затруднено, так как происходит агломерация частиц. Данную проблему можно решить, используя поляризацию нестационарными токами, в частности, переменным током [3–7].

Цель работы — изучение процесса образования медных порошков в условиях поляризации электродной пары медь–титан промышленным переменным током частотой 50 Гц с использованием процессов, протекающих в двух полупериодах.

Экспериментальная часть

Электрохимические исследования проводили в двух электролизерах, соединенных параллельно. Схема установки для получения порошков меди представлена на рис. 1. Установка состоит из двух электролизеров 1, 2, двух медных пластин 3 и титановых электродов в виде проволоки 4. Электролитом служил раствор, содержащий Cu^{2+} с концентрацией $5\text{--}30\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и H_2SO_4 — $100\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. В работе применяли $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а, АО «ЛенРеактив»), H_2SO_4 (х.ч., ООО «Сигма Тек») без дополнительной очистки. В качестве электродов использованы Cu (99.99%) и Ti (99.70%) (LD Didactic GmbH). Для приготовления растворов применяли дистиллированную воду, полученную с помощью электрического аквадистиллятора ДЭ-М (ООО «Завод «Электромедеоборудование»). Поляризацию проводили в интервале плотностей тока на титановом электроде $i_{\text{Ti}} = 10\text{--}125\text{ кА}\cdot\text{м}^{-2}$, на медном электроде $i_{\text{Cu}} = 150\text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$.

Переменный ток от сети к электрохимическим ячейкам подается через лабораторный автотрансформатор TDGC29-2KVA (Matrix Technology INC), с

помощью которого регулируются напряжение и ток, значение тока измеряется амперметрами переменного тока Э 538 (ООО «Эталон Прибор»).

Следует отметить, что в том случае, когда медный электрод в первом электролизере является анодом (положительный полупериод переменного тока), он растворяется с образованием Cu^{2+} . На титановом электроде, служащем катодом, в этом полупериоде Cu^{2+} восстанавливается с образованием частиц порошков меди.

При смене направления тока медный электрод становится катодом, а титановый электрод, расположенный напротив, анодом. Поверхность титана покрыта пленкой Ti_xO_x , обладающей полупроводниковыми свойствами, поэтому изменение направления тока способствует прекращению потока электронов через электрохимическую цепь. Ток в общей электрохимической цепи начинает протекать через электролизер 2, в нем процессы повторяются. В данных условиях титан является вторым электродом, а также благодаря образованию на его поверхности оксидной пленки выполняет и роль диода.

Таким образом, в результате проведения процесса под воздействием переменного тока дисперсные частицы меди образуются на титановых катодах в обоих электролизерах.

По окончании экспериментов медные порошки, образовавшиеся в двух электролизерах, были отделены от электролита фильтрацией, подвергались сушке в среде аргона (аргон газообразный для лабораторий, 99.993%, ТОО «Техгазсервис-ТАУ»). Порошки анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (JSM-6610 LV, JEOL Ltd) для определения размеров и формы частиц.

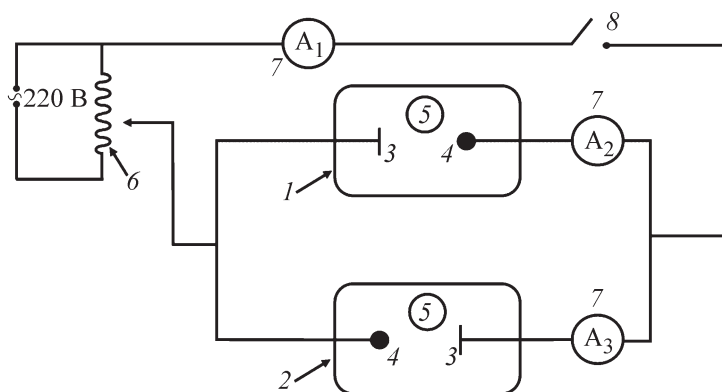


Рис. 1. Принципиальная схема установки для получения медного порошка.

1 — электролизер 1, 2 — электролизер 2, 3 — медные электроды, 4 — титановые электроды, 5 — электролит, 6 — лабораторный автотрансформатор, 7 — амперметры, 8 — ключ.

Обсуждение результатов

Обнаружено, что выход по току порошка меди зависит от плотности тока. Зависимость выхода по току порошка меди от плотности тока на титано-

вом электроде в каждом электролизере в интервале 10–125 $\text{кА}\cdot\text{м}^{-2}$ в двух полупериодах переменного тока показана в табл. 1. При плотностях тока 10–75 $\text{кА}\cdot\text{м}^{-2}$ выход по току порошка меди увеличивается от 31.0 до 85.2%. При значениях плотности тока вы-

Таблица 1

Влияние плотности тока на титановом электроде на выход по току порошка меди при поляризации электродной пары медь–титан переменным током ($i_{\text{Cu}} = 150 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$, H_2SO_4 — 100 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$, Cu^{2+} — 15 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$, $\tau = 30$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$)

Плотность тока на титановом электроде, $\text{кА}\cdot\text{м}^{-2}$	Выход по току порошка меди, %	
	в электролизере 1	в электролизере 2
10	31.0	33.0
25	58.0	52.2
50	74.2	71.0
75	85.2	85.0
100	71.4	71.0
125	63.8	64.5

Таблица 2

Влияние концентрации Cu^{2+} в электролите на выход по току порошка меди при поляризации электродной пары медь–титан переменным током (H_2SO_4 — 100 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$, $i_{\text{Cu}} = 150 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$, $i_{\text{Ti}} = 75 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-2}$, $\tau = 30$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$)

Концентрация Cu^{2+} , $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	Выход по току порошка меди, %	
	в электролизере 1	в электролизере 2
5	66.0	59.0
10	84.2	80.0
15	78.0	72.0
20	55.0	52.0
25	46.0	45.0
30	40.0	35.0

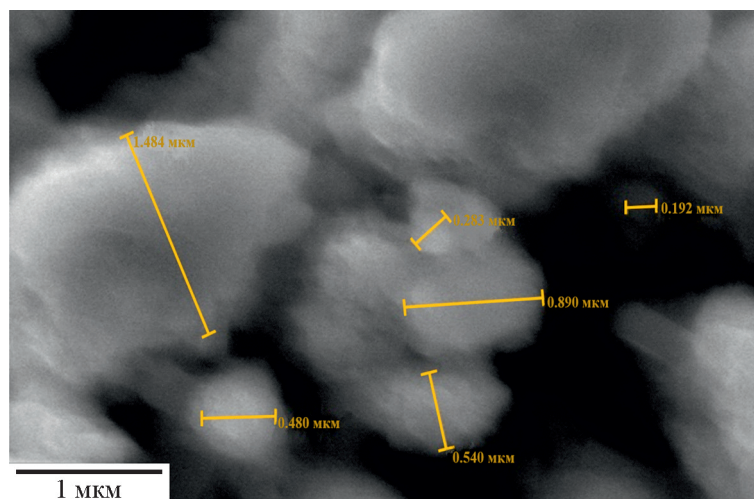


Рис. 2. Микрофотография порошков меди, полученных в результате электролиза под действием переменного тока.

ше $75 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$ (табл. 1) выход по току порошка меди снижается.

Значения выхода по току порошка меди, полученные во втором электролизере, увеличиваются в пределах 33–85% в зависимости от плотности тока, т. е. незначительно отличаются от таких же значений, полученных в электролизере 1.

При увеличении концентрации ионов Cu^{2+} в интервале $5\text{--}10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ выход по току порошка меди увеличивается в электролизере 1 в интервале 66.0–84.2% (табл. 2). Однако при дальнейшем увеличении концентрации ионов Cu^{2+} до $30 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ выход по току порошка меди уменьшается, что связано с образованием компактных осадков меди. Значения выхода по току порошка меди в электролизере 2 сопоставимы со значениями выхода по току порошка меди в электролизере 1.

В результате электролиза образуются сферические частицы размером менее 1 мкм (рис. 2). Следует отметить, что порошки меди, полученные в условиях электролиза переменным током, характеризуются значительно большей дисперсностью (более чем на 2 порядка) по сравнению с порошками, полученными в условиях классического электролиза постоянным током.*

Выводы

Результаты исследования позволяют сделать вывод о возможности получения ультрадисперсных порошков меди электролизом при поляризации переменным током с достаточно высокими выходами по току. Использование электродной пары медь–титан и проведение электролиза в двух параллельно соединенных электролизерах способствует формированию порошка в обоих полупериодах (в положительном и отрицательном) переменного тока. Применение предлагаемой схемы электрохимической цепи позволяет повысить выход порошка практически в 2 раза по сравнению с электролизом, проведенным только в одном электролизере. Поляризация переменным током способствует формированию порошков с размером частиц, не превышающим 1 мкм.

Благодарности

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проведены с использованием оборудования ресурсных центров Института топлива,

* Номберг М. И. Производство медного порошка электролитическим способом. М.: Металлургия, 1971. 134 с.

катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского. Выражаем благодарность руководителю лаборатории физических методов исследования ИТКЭ им. Д. В. Сокольского кандидату химических наук, старшему научному сотруднику А. Р. Бродскому и его сотрудникам за оказанную помощь.

Финансирование работы

Исследования проведены в соответствии с календарным планом проекта AP 08856929 при финансовой поддержке Министерства науки и образования РК.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. Баешов и А. К. Баешова определили цель исследования, основную концепцию работы, теоретически обосновали возможность образования порошков меди при поляризации переменным током; А. Баешов разработал электрохимическую схему для получения порошка меди в двух полупериодах переменного тока; А. К. Баешова занималась подбором методики эксперимента, материалов электродов; А. Н. Жылысбаева проводила предварительные исследования, в которых было изучено влияние природы и концентрации электролита на выход по току порошка меди; А. С. Кадирбаева готовила электродные материалы, изучала влияние исходной концентрации ионов меди на выход по току порошка; Р. Н. Нурдиллаева изучала влияние плотности тока на выход по току порошка меди, участвовала в обработке и интерпретации результатов экспериментов.

Информация об авторах

Баешов Абдуали, д.х.н., проф., академик Национальной академии наук Республики Казахстан
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0745-039X>

Баешова Ажар Коспановна, д.т.н., проф., академик Международной академии информатизации
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9076-8130>

Жылысбаева Акжолдыр Нурдиллаевна, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9114-7582>

Кадирбаева Алтынай Сарсеновна, PhD по специальности «химическая технология неорганических веществ»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0702-1114>

Нурдиллаева Раушан Нурдиллакызы, к.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9444-737X>

Список литературы

- [1] Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В. Процессы порошковой металлургии. Т. 1. Производство металлических порошков. М.: МИСИС, 2001. С. 191–256.
- [2] Герман Р. Порошковая металлургия от А до Я. Долгопрудный: ИД Интеллект, 2009. С. 293–306.
- [3] Shafiei Fatemeh K. T., Jafarzadeh K., Madram A. R., Nikolic N. D. A Novel route for electrolytic production of very branchy copper dendrites under extreme conditions // J. Electrochem. Soc. 2021. V. 168. N 4. ID 043502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf064>
- [4] Nekouei R. K., Rashchi F., Ravanbakhsh A. Copper nanopowder synthesis by electrolysis method in nitrate and sulfate solutions // Powder Technol. 2013. V. 250. P. 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.10.012>
- [5] Pavlovic M. G., Pavlovic Lj. J., Maksimovic V. M., Nikolic N. D., Popov K. I. Characterization and morphology of copper powder particles as a function of different electrolytic regimes // Int. J. Electrochem. Sci. 2010. V. 5. N 12. P. 1862–1878.
- [6] А. с. 1441830 СССР. Способ получения медного порошка по методу Баешова–Журинова.
- [7] Bayeshov A., Bayeshova A. K., Abizhanova D. A. Formation of copper powders in the half period of alternating current // Orient. J. Chem. 2019. V. 35. N 2. P. 689–693. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/350225>
-

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, СОДОПИРОВАННЫЕ ИОНАМИ Ta^{5+} И Al^{3+} , ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

© Е. А. Ильина, Е. Д. Лялин, Б. Д. Антонов, А. А. Панкратов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20
E-mail: ilyina@ihthe.uran.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2021 г.
После доработки 26 июня 2022 г.
Принята к публикации 14 июля 2022 г.

Соединения на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ в настоящее время считаются наиболее перспективными твердыми электролитами для высокоэнергетических литиевых и литий-ионных источников тока. Синтез твердых электролитов $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3-0.6$, $y = 0.05-0.20$) был проведен золь-гель методом. В ходе работы было исследовано влияние допирования соединения $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ по подрешеткам Zr и Li танталом (Ta^{5+}) и алюминием (Al^{3+}) на его кристаллическую структуру, морфологию и электропроводность. Установлено, что полученные соединения имели кубическую структуру Ia-3d. Сопротивление полученных твердых электролитов определено методом электрохимического импеданса. Максимальным значением литий-ионной проводимости ($\sim 2.0 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹ при 20°C) характеризуются составы $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.2}\text{Al}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$. Установлено, что термообработка при 1150°C в течение 1 ч является оптимальной для формирования высокопроводящих и плотных керамических мембран. Показано стабильное поведение симметричных ячеек с Li-электродами при циклировании. Полученные твердые электролиты могут использоваться в литиевых источниках тока.

Ключевые слова: твердый электролит; $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; золь-гель синтез; Li-анод; литий-ионная проводимость; электрохимический импеданс

DOI: 10.31857/S0044461822050097, EDN: DJEBBN

Наиболее привлекательными источниками тока являются литиевые, литий-серные и литий-ионные аккумуляторы [1], поскольку такие источники тока превосходят другие системы по энергоемкости, длительности срока службы и т. д. Усовершенствование подобных источников тока, включая их компоненты (электролит, катод и анод), считается перспективным направлением развития накопителей энергии [2–4].

В качестве твердых электролитов для литиевых и литий-ионных источников тока предложено использовать соединения на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [5, 6]. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ имеет две структурные модификации: кубическую (общая литий-ионная проводимость составляет $\sim 10^{-4}$ См·см⁻¹ при 25°C) и тетрагональную (варьируется в диапазоне 10^{-6} – 10^{-7} См·см⁻¹ при 25°C). $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ обладает устойчивостью в

контакте с металлическим литием. Для увеличения проводимости $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ и стабилизации его высокопроводящей кубической модификации необходимо введение различных допантов [6, 7–10], например, частичная замена ионов Zr^{4+} на Ta^{5+} [6].

В литературе существуют противоречивые данные о составе твердого электролита в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ с наибольшей литий-ионной проводимостью [11–13], который в дальнейшем используется для получения композитных электролитов на его основе [14] или сборки полностью твердофазных аккумуляторов [15]. Максимальные значения литий-ионной проводимости в исследуемой системе наблюдались для соединений при $x = 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ и 1.0. При этом общая проводимость полученных твердых электролитов изменялась в зависимости от мето-

да синтеза (10^{-3} – 10^{-5} См·см⁻¹ при комнатной температуре). Проводимость $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, допированного Ta^{5+} , полученного твердофазным методом синтеза, составляла $\sim 10^{-5}$ См·см⁻¹, неконтролируемое введение алюминия из тигля при синтезе или целенаправленное добавление Al_2O_3 к твердым электролитам $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ приводило к увеличению значений общей проводимости до 10^{-3} – 10^{-4} См·см⁻¹. Следует отметить, что, согласно литературным данным [6, 11], твердые электролиты, допированные Ta и Al, устойчивы в контакте с расплавленным металлическим литием. Таким образом, введение Ta и Al в структуру $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ не оказывает негативного влияния на химическую устойчивость твердого электролита к наиболее высокоэнергетичному анодному материалу.

В некоторых работах [12, 15] α - или γ - Al_2O_3 вводили в качестве спекающей добавки в состав различных твердых электролитов системы $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$. Так, например, в работе [16] в соединение $\text{Li}_{6.625}\text{La}_3\text{Zr}_{1.625}\text{Ta}_{0.375}\text{O}_{12}$ было введено 1.7 мас% γ - Al_2O_3 , что позволило получить твердый электролит с проводимостью $5.2 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹ при 25°C. γ - Al_2O_3 в количестве 0.15 г на 10 г продукта был использован в качестве спекающей добавки и группой других исследователей [17] для схожего состава — $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.625}\text{M}_{0.375}\text{O}_{12}$ (M = Ta, Nb). Проводимость твердого электролита с конечным отжигом при 1150°C в течение 12 ч составила $4.09 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹ при комнатной температуре. Неконтролируемый переход части алюминия из материала тигля в керамику часто наблюдается при синтезе твердых электролитов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ при высоких температурах [6, 11, 18]. Например, при твердофазном синтезе твердого электролита $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$ с конечной стадией отжига при 1120°C в течение 8 ч наблюдался переход части Al из тигля в количестве 1.3 мас% Al^{3+} , проводимость данного электролита при комнатной температуре составила $1.8 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹ [11]. В работе [18] твердый электролит в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ с $x = 0.6$, отожженный при 1140°C в течение 16 ч, характеризовался наибольшим значением общей проводимости. Однако следует отметить, что отжиг проводился в тигле из Al_2O_3 , и было установлено, что твердый электролит содержит 2.5 мас% Al^{3+} . С помощью электронно-энергодисперсионной спектроскопии было показано, что Al^{3+} находится на границах зерен исследуемого твердого электролита.

Таким образом, актуальным направлением данного исследования является получение высокопроводящих твердых электролитов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с од-

новременным допированием ионами тантала и алюминия. Твердые электролиты на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ чаще всего синтезируют твердофазным методом с длительной выдержкой при высоких температурах [6], хотя электролитные мембраны с высокими значениями проводимости могут быть получены золь-гель методом [6, 19]. Применение данного метода позволяет уменьшить размер керамических зерен, а также температуру и время отжига твердых электролитов. В наших предыдущих работах [20, 21] были синтезированы твердые электролиты $\text{Li}_{7-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($y = 0.1$ – 2.0) и $\text{Li}_{6.75-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ ($x = 0$ – 0.25) с кубической структурой $1a-3d$ золь-гель методом с использованием труднорастворимого Nb_2O_5 в качестве одного из исходных соединений. Использование этого метода позволило снизить температуру и время отжига твердых электролитов и получить керамику с плотной структурой и средним размером частиц ~ 1 – 5 мкм.

Цель работы — золь-гель синтез твердых электролитов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с одновременным допированием ионами Ta^{5+} и Al^{3+} и исследование их фазового состава и литий-ионной проводимости.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для синтеза твердых электролитов $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3$ – 0.6 , $y = 0.05$ – 0.20) золь-гель методом использовали Li_2CO_3 (ос.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), La_2O_3 (ч.д.а., ЗАО «ВЕКТОН»), Ta_2O_5 (ос.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ») и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., АО «ХимРеактивСнаб»). La_2O_3 и Ta_2O_5 предварительно прокаливали при 1000°C в течение 1 ч. Li_2CO_3 брали с 10%-ным избытком, так как при высоких температурах возможны потери Li_2O вследствие его летучести [5, 21]. Исходные реактивы Li_2CO_3 , La_2O_3 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в разбавленной HNO_3 (ос.ч., АО «ХимРеактивСнаб») с объемной долей 17%. $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и лимонную кислоту (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ») растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, полученной с помощью аквадистиллятора ДЭ-4 (ООО «Завод «Электромедоборудование»). Количество введенной в синтез лимонной кислоты составляло двойной избыток по сравнению с эквивалентным содержанием всех металлов в синтезируемом соединении. Полученные растворы смешивали и затем добавляли труднорастворимый Ta_2O_5 . Полученную смесь выпаривали до образования прозрачного геля. Гель высушивали при $\sim 200^\circ\text{C}$. Полученный продукт поэтапно отжигали на

воздухе при температурах 700, 800 и 900°C в течение 1 ч для удаления органических остатков и сажи, а также формирования основной фазы. После каждой стадии отжига порошок перетирала в агатовой ступке. Полученный порошок подвергался одноосному прессованию в таблетки диаметром 10 мм и толщиной ~1 мм при давлении 240 МПа, после достижения заданного давления образцы выдерживали в течение 1 мин для релаксации напряжений. Для определения оптимальных условий получения керамических образцов отжиг проводился при различных температурах спекания и времени выдержки: при 1000, 1100 и 1150°C в течение 1 ч, а также при 1150°C в течение 2 и 4 ч. Спекание проводили в засыпке из порошка того же состава для того, чтобы уменьшить возможные потери Li_2O вследствие его летучести. Спрессованные образцы отжигали на Pt-подложке для того, чтобы избежать неконтролируемого внедрения алюминия из алундового тигля в керамику.

Критерием оценки полноты прохождения синтеза служили данные рентгенофазового анализа (РФА), который проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC, CuK_α -излучение, интервал углов рассеяния $2\theta = 10\text{--}70^\circ$. Идентификацию соединений проводили сопоставлением полученных данных с базой данных PDF-2.

Микрофотографии поверхности образцов $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ получали с помощью электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU.

Для измерения электропроводности в качестве электродов на торцы образцов наносили галлий-серебряную пасту. Паста Ga-Ag с низкой температурой размягчения получена путем плавления Ga (99.99%, ООО ТД «ХИММЕД») с последующим добавлением порошка Ag (марка МДС-1). Сопротивление твердых электролитов измеряли методом электрохимического импеданса с помощью измерителя импеданса E7-25 (ОАО «МНИПИ») в частотном диапазоне 0.025–1000 кГц. Измерения проводили при температурах 20–180°C в двухэлектродной электрохимической ячейке с серебряными токоотводами на воздухе. Общее сопротивление (R_t) твердых электролитов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ определяли по пересечению низкочастотного луча (импеданс Варбурга) с осью реальных сопротивлений. Электропроводность керамических образцов рассчитывали с учетом сопротивления и геометрических размеров образцов. Значения энергии активации (E_a) находили из углов наклона линейных графиков зависимости $\ln\sigma T - 1/T$ методом наименьших квадратов.

Симметричные ячейки с Li-электродом и $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ собирали в перчаточном

боксе с атмосферой сухого аргона (UniLab MBraun, с относительной концентрацией H_2O и O_2 менее 10⁻⁵%). Металлический Li (марка ЛЭ-1) прокатывали до фольги, из которой вырезали электроды и прижимали прокаткой с двух сторон образца; толщина и диаметр Li-электродов составляют ~200 мкм и ~5 мм соответственно. Поведение симметричной ячейки исследовалось гальваностатическим циклированием с током ±5 мА при 200°C с использованием потенциостата-гальваностата Elins P-5X (Electrochemical Instruments, ИП Астафьева Ю. А.).

Обсуждение результатов

Твердые электролиты $\text{Li}_{6.4-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ ($y = 0.0\text{--}0.1$) были получены золь-гель методом с использованием в качестве одного из исходных соединений труднорастворимого Ta_2O_5 . Ранее было отмечено, что в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ максимум проводимости наблюдался для твердых электролитов с различным содержанием тантала. Однако в большинстве исследований состав $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ характеризовался более высокой литий-ионной проводимостью [14, 18]. Именно это соединение было дополнительно додопировано ионами алюминия — $\text{Li}_{6.4-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ ($y = 0\text{--}0.10$). Полученные соединения имеют характерную для твердых электролитов структуру граната с пространственной решеткой *Ia-3d* [5]. При введении алюминия $y > 0.05$ наблюдается появление следовых количеств примесной фазы в виде $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ (рис. 1). Выпадение данной примеси обычно наблюдается при избытке вводимого в структуру $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ алюминия [6, 21]. Al^{3+} (0.57 Å) и Li^+ (0.68 Å) имеют близкие значения ионных радиусов. При замещении трех ионов Li^+ на один ион Al^{3+} должно наблюдаться уменьшение параметров решетки с увеличением вводимого количества ионов алюминия в структуре граната. Однако для твердых электролитов $\text{Li}_{6.4-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ существенного уменьшения параметров решетки, согласно данным рентгеноструктурного анализа, не произошло: 12.9281(4) Å ($y = 0$) и 12.9192(3) Å ($y = 0.10$), что связано с небольшим количеством вводимого алюминия ($y \leq 0.10$).

В спектрах импеданса для керамических твердых электролитов можно выделить лишь низкочастотный луч, который относится к импедансу Варбурга (рис. 2, а). Разделить вклады сопротивлений объема и границ зерен электролита [4] при измерениях в частотном диапазоне 0.025–1000 кГц не представляется возможным для всех полученных в ходе данного исследования соединений. При введении Al наблюда-

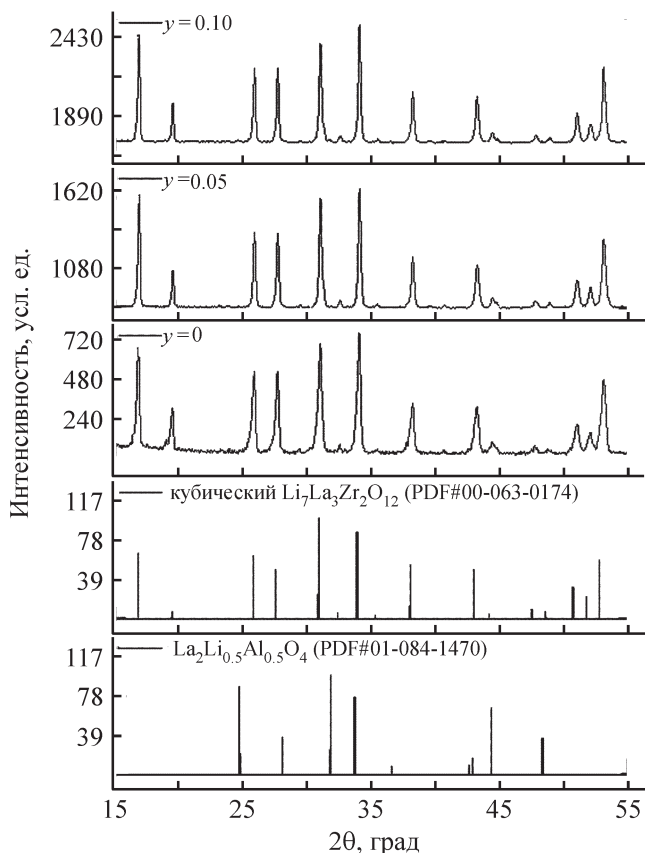


Рис. 1. Дифрактограммы твердых электролитов $\text{Li}_{6.4-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ ($y = 0-0.1$), $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ и $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$.

ется небольшое увеличение проводимости с $1.1 \cdot 10^{-4}$ ($y = 0$) до $2.0 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ($y = 0.05$) при 20°C . Больше введение Al в структуру $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ приводит к падению проводимости, что может быть

связано с уменьшением количества носителей заряда (Li^+). С целью повышения количества ионов лития в исследуемых твердых электролитах с помощью Al^{3+} были продопированы соединения с меньшим содержанием тантала — $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3-0.5$, $y = 0.05-0.20$).

Согласно данным РФА, твердые электролиты $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3-0.5$, $y = 0.05-0.20$) имели кубическую структуру с пространственной группой $Ia-3d$ (рис. 3). При увеличении содержания тантала от 0.3 до 0.5 в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ наблюдалось постепенное уменьшение значений параметра решетки a с $12.9719(4)$ до $12.9364(4)$ Å, во время как допирование ионами алюминия не привело к существенному уменьшению параметров решетки полученных твердых электролитов. В исследуемых соединениях с ростом содержания алюминия наблюдается появление дополнительной примесной фазы в виде $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$. Следует отметить, что при увеличении доли тантала происходит уменьшение области гомогенности по алюминию. Так, при $x = 0.3$ и 0.4 появляется примесь при введении алюминия более 0.15 и 0.10 соответственно для $x = 0.5$ и 0.6 при $y > 0.05$. Данное явление может быть связано с ограничением области гомогенности твердых электролитов по ионам алюминия в структуре.

Было определено сопротивление полученных твердых электролитов в системе $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3-0.6$, $y = 0.05-0.20$). Согласно полученным данным, максимальное значение проводимости достигнуто для составов с $x = 0.3$ ($y = 0.15$), $x = 0.4$ ($y = 0.10$), $x = 0.5$ ($y = 0.10$), $x = 0.6$ ($y = 0.05$) и составляет $\sim 2.0 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C . Предположительно,

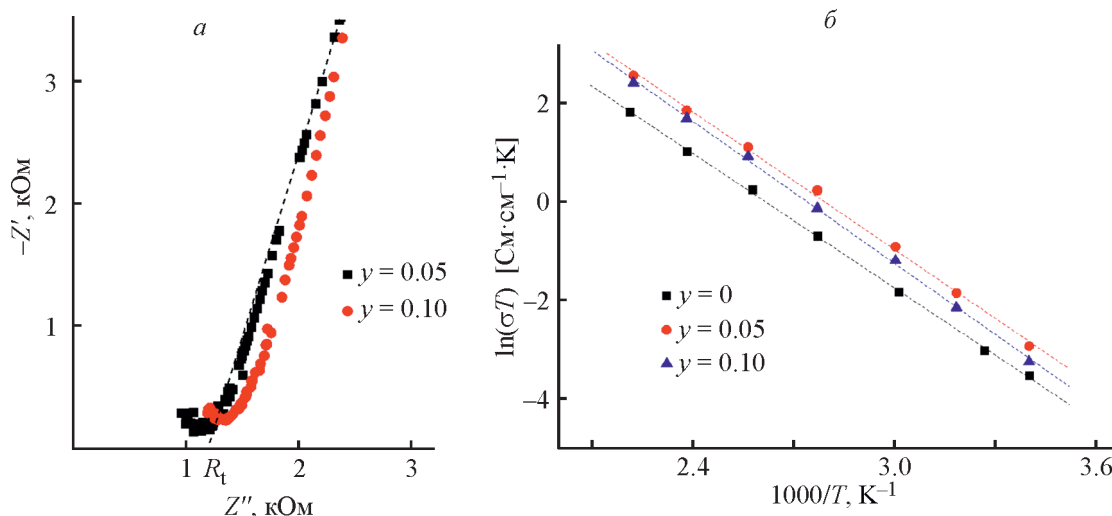
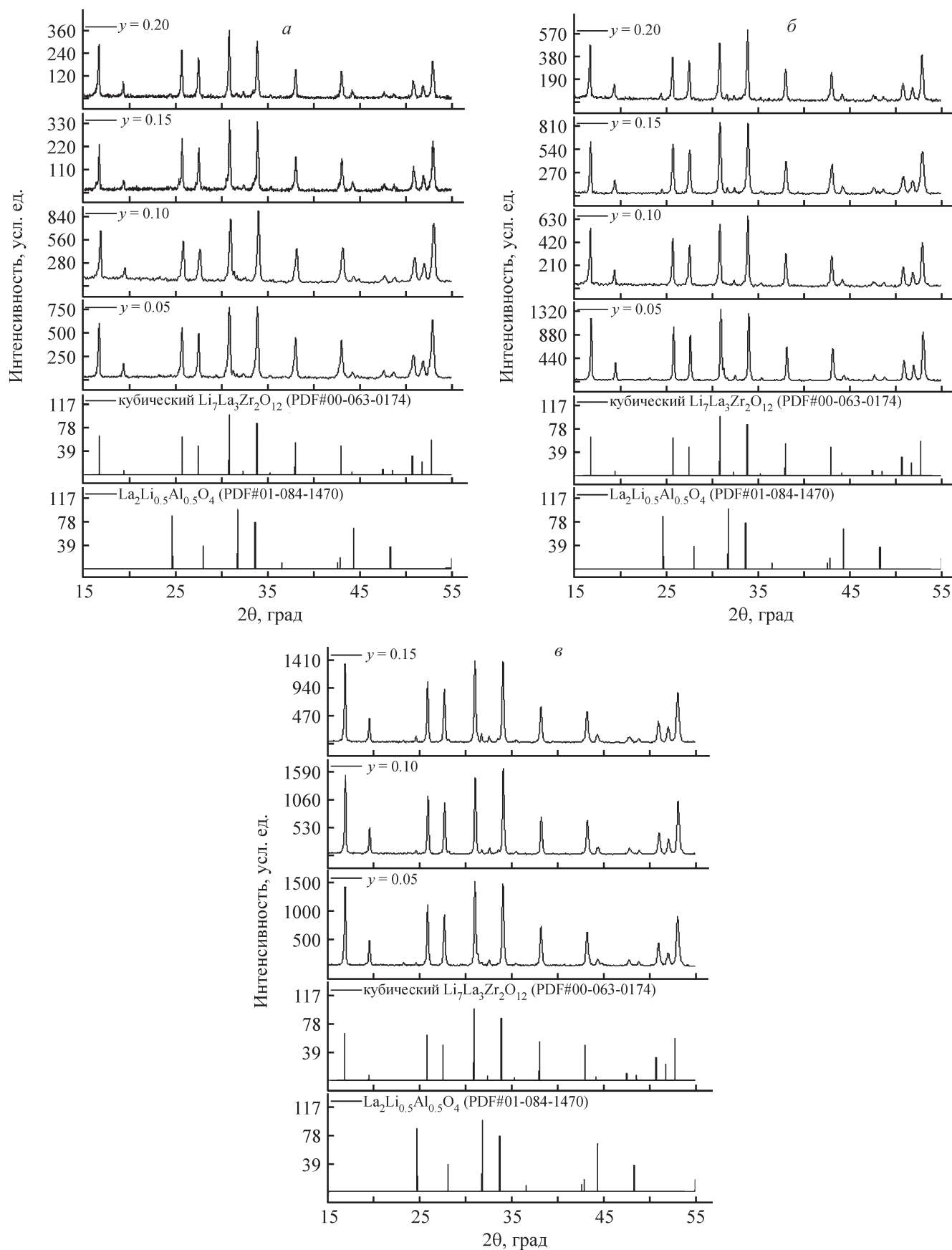


Рис. 2. Нодографы импеданса твердых электролитов $\text{Li}_{6.4-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ ($y = 0-0.10$) при 20°C (а) и температурные зависимости электропроводности в координатах Аррениуса твердых электролитов (б).

Рис. 3. Дифрактограммы твердых электролитов $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ с $x = 0.3$ (а), 0.4 (б) и 0.5 (в).

высокая проводимость полученных твердых электролитов связана с оптимальным соотношением вакансий по литию и количеством носителей заряда в структуре $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Величина энергии активации практически не изменяется для исследованных образцов и составляет ~ 38.7 кДж·моль⁻¹. Интересной особенностью для каждой исследуемой системы являлось то, что при уменьшении количества ионов тантала в структуре $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ требовалось введение большего количества ионов Al^{3+} для достижения оптимального значения проводимости. При этом содержание ионов лития в структуре твердого электролита колеблется от 6.15 до 6.30 на формульную единицу $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$. Эти значения близки к данным работы [22], в которой найдено, что оптимальной концентрацией Li^+ , необходимой для достижения максимальной литий-ионной проводимости в соединениях со структурой граната $\text{Li}_x\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_{12}$, является $x = 6.4 \pm 0.1$.

В ходе работы исследовано влияние температуры и времени отжига на фазовый состав, морфологию и общую проводимость керамических мембран $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$. Для исследования поверхности керамики методом растровой электронной микроскопии была проведена оценка изменения морфологии и размера керамических зерен в зависимости от условий спекания твердых электролитов (рис. 4). Повышение температуры спекания твердого электролита приводит к его уплотнению и росту керамических зерен (от 1–2 до 2–5 мкм), а увеличение времени спекания приводит к образованию примесной фазы (рис. 4, д, е), что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 5, а).

Дифрактограммы твердых электролитов после их отжига в течение 1 ч при температурах от 1000 до 1150°C соответствуют однофазному кубическому $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с пространственной группой $Ia-3d$ (рис. 5, а). Увеличение времени спекания керами-

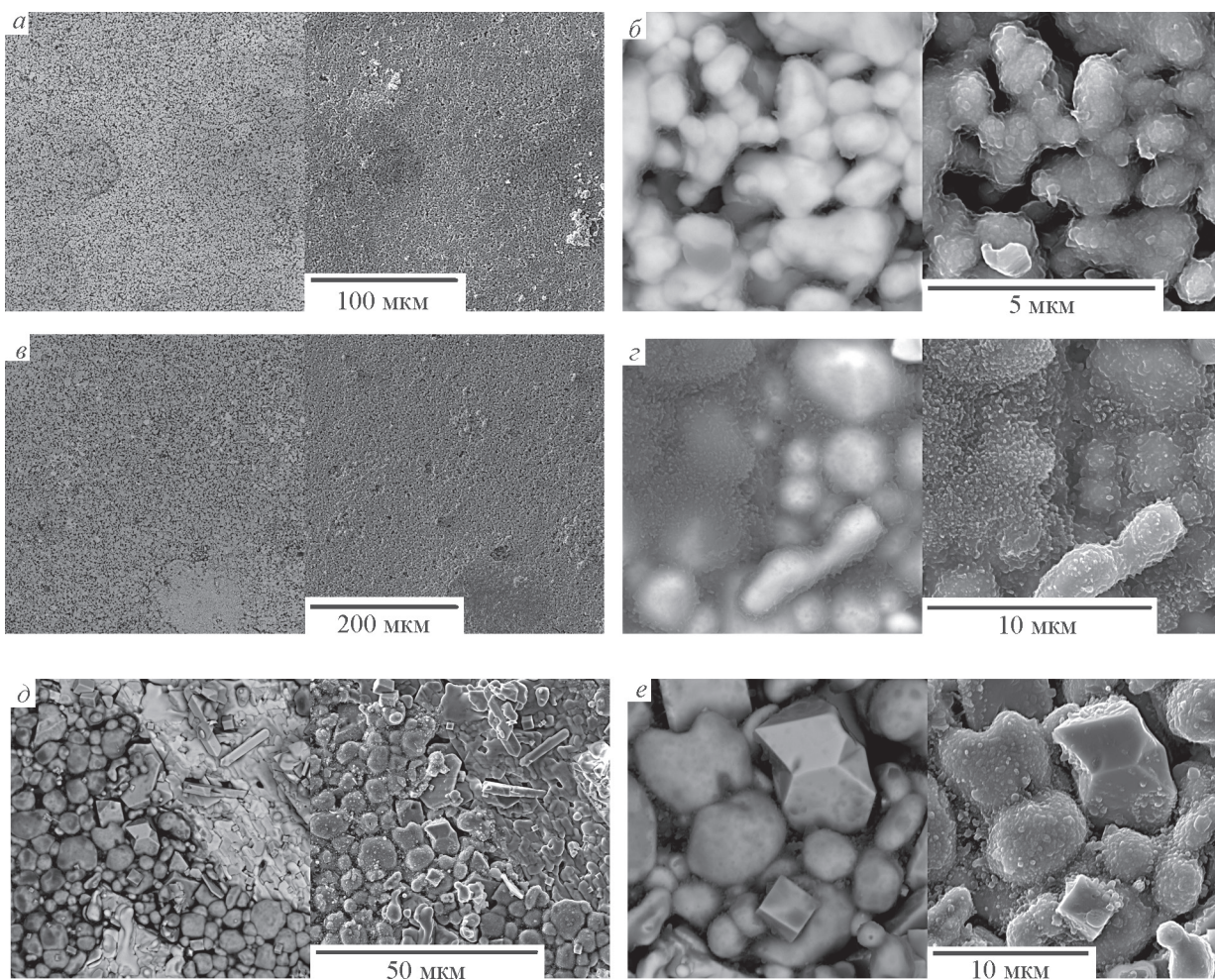


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образцов твердых электролитов $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$, отожженных при 1000°C в течение 1 ч (а, б), 1150°C в течение 1 ч (в, г) и 1150°C в течение 4 ч (д, е).

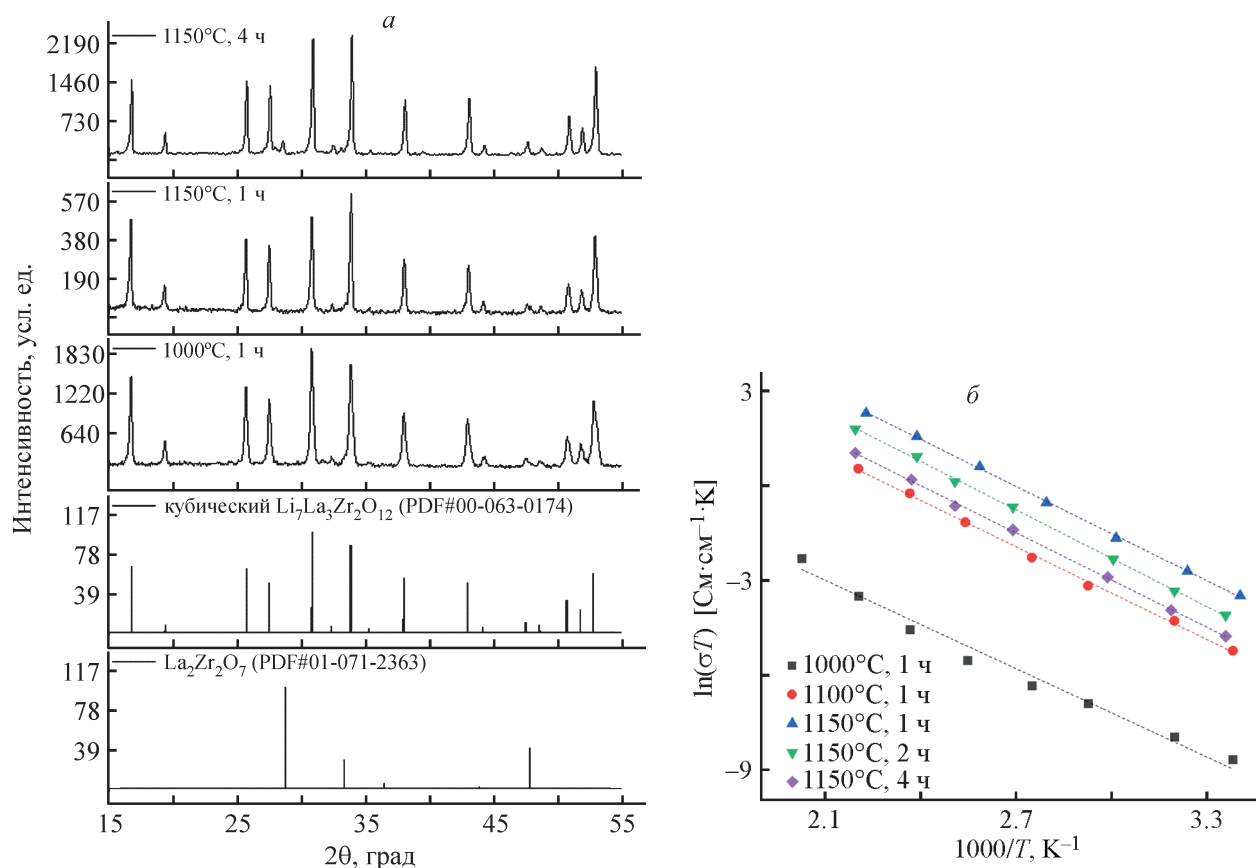


Рис. 5. Дифрактограммы (а) и температурные зависимости электропроводности в координатах Аррениуса (б) твердого электролита $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$, отожженного при различных условиях.

ческих образцов при 1150°C, предположительно, приводит к улетучиванию Li_2O и, как следствие, к образованию примесной фазы в виде цирконата лантана. При увеличении температуры спекания керамики от 1000 до 1150°C происходит увеличение общей литий-ионной проводимости с $4.9 \cdot 10^{-7}$ до $2.0 \cdot 10^{-4}$ $\text{Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 20°C соответственно (рис. 5, б). При этом плотность полученных твердых электролитов $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$, определенная из геометрических параметров образцов, увеличивалась с 3.5 (1000°C) до ~ 4.9 $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ (1150°C). Следует отметить, что теоретическая плотность соединения $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ составляет 5.1 $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ [10], в то время как относительная плотность керамических мембран составляет $\sim 96\%$ от теоретической. Увеличение времени выдержки с 1 до 4 ч при оптимальной температуре отжига 1150°C приводит к падению проводимости с $2.0 \cdot 10^{-4}$ до $2.9 \cdot 10^{-5}$ $\text{Cm} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C соответственно. Данное явление может быть связано с неконтролируемым улетучиванием части лития из керамики при длительной выдержке образцов при высокой температуре и образованием примесной фазы в виде $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (рис. 5, а). Следует отметить,

что образование примесной фазы в виде цирконата лантана наблюдается при нехватке лития в структуре твердых электролитов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, как отмечается в работе [6]. Таким образом, отжиг исследуемых образцов при 1150°C, предположительно,

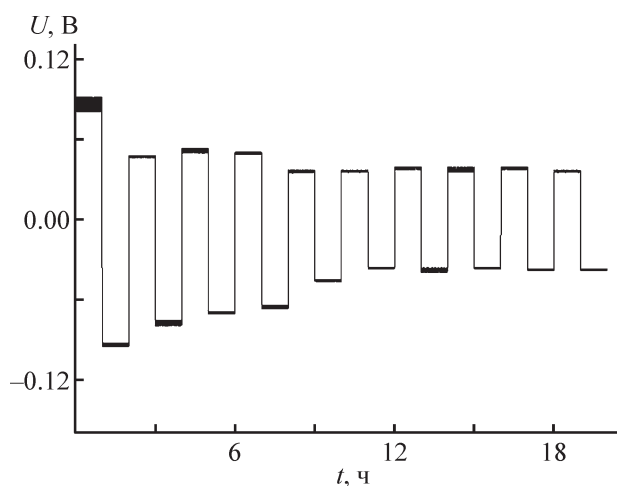


Рис. 6. Данные гальваностатического циклирования симметричной ячейки $\text{Li}|\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}|\text{Li}$ с приложенным током ± 5 мА при 200°C.

дуремых образцов при 1150°C в течение 1 ч является оптимальным для формирования высокопроводящих и плотных керамических мембран.

В течение первых 7 ч гальваностатического циклирования симметричной ячейки $\text{Li}|\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}|\text{Li}$ наблюдаются колебания от среднего значения напряжения (рис. 6). С увеличением времени прохождения тока наблюдается более стабильная работа ячейки. Следует отметить, что нестабильное поведение в начале циклирования может быть связано с процессами формирования границы между твердым электролитом и литиевым анодом. После окончания эксперимента ячейка была разобрана в боксе, при этом после измерений литий сохранял металлический блеск при неизменном цвете.

Выводы

Твердые электролиты в системе $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3-0.6$, $y = 0.05-0.20$), полученные золь-гель методом с использованием в качестве одного из исходных соединений труднорастворимого Ta_2O_5 , имеют кубическую структуру с пространственной группой $Ia-3d$. В структуре исследованных твердых электролитов обнаружены области гомогенности по ионам алюминия, связанные с образованием примесной фазы $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$. В системе $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3-0.6$, $y = 0.05-0.20$) максимальные значения литий-ионной проводимости достигнуты для составов с $x = 0.3$ ($y = 0.15$), $x = 0.4$ ($y = 0.10$), $x = 0.5$ ($y = 0.10$) и $x = 0.6$ ($y = 0.05$) и составляют $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C. Установлено, что увеличение содержания Al^{3+} в исследуемой структуре необходимо для достижения высоких значений проводимости из-за снижения количества Ta^{5+} . Следовательно, оптимальное содержание Li в структуре $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ составляет от 6.15 до 6.30 моль на формульную единицу. Определено, что увеличение времени спекания (более 1 ч при 1150°C) керамических образцов $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ приводит к образованию примесной фазы $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а снижение температуры отжига до 1000°C приводит к падению плотности образцов и, как следствие, низким значениям проводимости твердых электролитов ($4.9 \cdot 10^{-7}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C). Таким образом, отжиг образцов при 1150°C в течение 1 ч является оптимальной термообработкой для формирования высокопроводящих и плотных керамических мембран. Показана стабильная работа твердого электролита $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ в симметричной ячейке с литиевыми электродами, полученные электролиты

на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, содопированные Al и Ta , могут быть использованы в литиевых и литий-ионных источниках тока.

Благодарности

Аттестацию полученных материалов проводили с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Финансирование работы

Синтез и исследование фазового состава, морфологии и электропроводности твердых электролитов выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660015. Исследование поведения симметричной ячейки с Li выполнено в рамках государственной бюджетной тематики ИВТЭ УрО РАН (программа исследований № 122020100210-9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Ильина Евгения Алексеевна, к.х.н.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1759-5234>
Лялин Ефим Дмитриевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0539-506X>
Антонов Борис Дмитриевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6793-1561>
Панкратов Александр Алексеевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3407-5580>

Список литературы

- [1] Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // *Nature*. 2001. V. 414. P. 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>
- [2] Ярославцев А. Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 11. С. 1255–1276 [Yaroslavtsev A. B. Solid electrolytes: Main prospects of research and development // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. P. 1255–1276. <http://iopscience.iop.org/article/10.1070/RCR4634/pdf>].
- [3] Bensalah N., Dawood H. Review on synthesis, characterizations, and electrochemical properties of

- cathode materials for lithium ion batteries // *Mat. Sci. Eng.* 2016. V. 5. P. 1–21.
<https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000258>
- [4] Lu J., Chen Z., Pan F., Cui Y., Amine K. High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries // *Electrochem. Energ. Rev.* 2018. V. 1. P. 35–53.
<https://doi.org/10.1007/s41918-018-0001-453>
- [5] Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7778–7781.
<https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
- [6] Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L. S., Murugan R. Lithium garnets: Synthesis, structure, Li^+ conductivity, Li^+ dynamics and applications // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 88. P. 325–411. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.007>
- [7] Dermenci K. B., Cekic E., Turan S. Al stabilized $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes for all-solid state Li-ion batteries // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2016. V. 41. P. 9860–9867.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.197>
- [8] Dermenci K. B., Turan S. A novel densification model for sintering $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -based solid electrolytes for all solid-state Li-ion batteries // *Ionics.* 2020. V. 26. P. 4757–4762.
<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03685-4>
- [9] Zhao P., Xiang Y., Wen Y., Li M., Zhu X., Zhao S., Jin Z., Ming H., Cao G. Garnet-like $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0-0.7$) solid state electrolytes enhanced by self-consolidation strategy // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. P. 5454–5462.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.037>
- [10] Zhao P., Cao G., Jin Z., Ming H., Wen Y., Xu Y., Zhu X., Xiang Y., Zhang S. Self-consolidation mechanism and its application in the preparation of Al-doped cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Mater. Des.* 2018. V. 139. P. 65–71.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.067>
- [11] Li Y., Wang C. A., Xie H., Cheng J., Goodenough J. B. High lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$ // *Electrochem. Commun.* 2011. V. 13. P. 1289–1292.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2011.07.008>
- [12] Wang Y., Lai W. High ionic conductivity lithium garnet oxides of $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ compositions // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2012. V. 5. P. A68–A71.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.024205esl>
- [13] Gong Y., Liu Z. G., Jin Y. J., Ouyang J. H., Chen L., Wang Y. J. Effect of sintering process on the microstructure and ionic conductivity of $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ceramics // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 18439–18444.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.061>
- [14] Janani N., Ramakumar S., Kannan S., Murugan R. Optimization of lithium content and sintering aid for maximized Li^+ conductivity and density in Ta-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. P. 2039–2046. <https://doi.org/10.1111/jace.13578>
- [15] Tsai C.-L., Roddatis V., Chandran C. V., Ma Q., Uhlenbruck S., Bram M., Guillon O. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Interface modification for Li dendrite prevention // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 10617–10626. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b00831>
- [16] Buschmann H., Berendts S., Mogwitz B., Janek J. Lithium metal electrode kinetics and ionic conductivity of the solid lithium ion conductors « $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ » and $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ with garnet-type structure // *J. Power Sources.* 2012. V. 206. P. 236–244.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.094>
- [17] Huang M., Shoji M., Shen Y., Nan C. W., Munakata H., Kanamura K. Preparation and electrochemical properties of Zr-site substituted $\text{Li}_7\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) solid electrolytes // *J. Power Sources.* 2014. V. 261. P. 206–211.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.070>
- [18] Li Y., Han J. T., Wang C. A., Xie H., Goodenough J. B. Optimizing Li^+ conductivity in a garnet framework // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 15357–15361.
<https://doi.org/10.1039/c2jm31413d>
- [19] Il'ina E. A., Andreev O. L., Antonov B. D., Batalov N. N. Morphology and transport properties of the solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ prepared by the solid-state and citrate-nitrate methods // *J. Power Sources.* 2012. V. 201. P. 169–173.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.108>
- [20] Ильина Е. А., Лялин Е. Д., Антонов Б. Д., Панкратов А. А. Литий-проводящие твердые электролиты в системе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, синтезированные золь-гель методом // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 12. С. 1543–1549.
doi: 10.1134/S0044461819120041
[Il'ina E. A., Lyalin E. D., Antonov B. D., Pankratov A. A. Lithium-conducting solid electrolytes synthesized by the sol-gel method in the system $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 12. P. 1657–1663.
<https://doi.org/10.1134/S107042721912005X>].
- [21] Il'ina E. A., Lyalin E. D., Antonov B. D., Pankratov A. A., Vovkotrub E. G. Sol-gel synthesis of Al- and Nb-co-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes // *Ionics.* 2020. V. 26. P. 3239–3247.
<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03492-x>
- [22] Xie H., Alonso J. A., Li Y., Fernandez-Diaz M. T., Goodenough J. B. Lithium distribution in aluminum-free cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 3587–3589. <https://doi.org/10.1021/cm201671k>

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПИЩЕВОГО ПАРАФИНА П-2

© С. Г. Агаев¹, А. А. Байда¹, М. А. Тюльков¹, С. В. Гультияев²,
О. О. Майорова^{1,*}, А. Г. Мозырев¹

¹ Тюменский индустриальный университет,
625000, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 38

² Тюменское отделение «СургутНИПИнефть», ПАО «Сургутнефтегаз»,
625003, г. Тюмень, ул. Р. Люксембург, д. 12, корп. 7

* E-mail: majorovaoo@tyuiu.ru

Поступила в Редакцию 4 марта 2022 г.

После доработки 12 июля 2022 г.

Принята к публикации 12 июля 2022 г.

Разработан способ фракционирования пищевого парафина П-2 с получением компонента узкого фракционного состава с повышенным содержанием *n*-алканов C_{20-24} . Фракционирование парафина проводили из его растворов в гексане методом центрифугирования. Использовалась программируемая рефрижераторная центрифуга *SL/8R Centrifuge*, обеспечивающая относительное центробежное ускорение 12 108g в интервале температур 40±–10°C. При низких температурах высокоплавкие компоненты парафина выделялись в виде осадка в пробирках ротора. Низкоплавкие компоненты, в том числе *n*-алканы фракции C_{20-24} , концентрировались в гексане в виде раствора. Низкоплавкие компоненты воска при центрифугировании обогащались также изопарафиновыми и парафино-нафтеновыми углеводородами. Эффективность фракционирования парафина оценивали с использованием газожидкостной хроматографии, диэлектрической и ИК-спектроскопии. Определены оптимальные условия центрифугирования парафина из его растворов в гексане: относительная скорость центробежного ускорения 12 108g и разбавление растворителем парафина П-2 по массе 2:1–4:1. Оптимальная температура центрифугирования 5–9°C. В этих условиях содержание *n*-алканов C_{20-24} в низкоплавких фракциях относительно исходного парафина повышается с 27.7 до 43.6–47.6 мас% при выходе до 45.5–66.0 мас%. У низкоплавкого компонента воска в отличие от парафина П-2 и высокоплавкого компонента воска отсутствует дублет при волновом числе ИК-спектра 728 см⁻¹. Получено корреляционное уравнение, связывающее изменение диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ парафинов по температуре $\Delta\epsilon/\Delta t$ в области их кристаллизации Δt с углеводородным составом парафина П-2 и его фракций $\Delta\epsilon/\Delta t = 0.0009(C_{11+}/\sum(C_{III} + C_{II}) + 0.0065$ (достоверность аппроксимации $R^2 = 0.909$). Значения $\Delta\epsilon/\Delta t$, а следовательно, эффективность парафинов в температурной области их активного расширения тем выше, чем больше в их составе общее содержание *n*-алканов $\sum C_{11+}$ и меньше содержание кристаллизующихся изопарафиновых и парафино-нафтеновых углеводородов $\sum(C_{III} + C_{II})$.

Ключевые слова: парафиновые воски; фракционирование парафина; центрифугирование; хроматография; инфракрасная и диэлектрическая спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044461822050103, EDN: DJFQDM

Парафины узкого фракционного состава используются в качестве компонентов восковых композиций в

термосиловых датчиках, для автоматического регулирования температуры в двигателях внутреннего сго-

рания, системах кондиционирования воздуха, а также в качестве самостоятельных силовых термоэлементов различных объектов и систем* [1, 2]. Узкие фракции парафинов применяются также в качестве теплоаккумулирующих материалов с фазовыми переходами [3–5]. Парафины узкого фракционного состава C_{19-22} с температурами плавления от 35 до 45°C используются в микроактюаторах цилиндрично-поршневого типа. Микроактюаторы применяются в эндоскопической хирургии, биомедицине, робототехнике, космической области и дозиметрии. Микроактюаторы приводятся в действие за счет теплового расширения парафина [6].

Нефтяные воски с широкой температурной областью активного расширения получают компаундированием узких фракций парафинов и церезинов** [1]. Для получения восков марок «А», «В» и «Ж»*** [2] одним из основных компонентов является фракция n -алканов C_{20-24} , а для получения микроактюаторов — фракция C_{19-22} [6], предложения которых отсутствуют на российском рынке.

Для получения компонентов восков узкого фракционного состава используется либо вакуумная дистилляция жидких и твердых парафинов, либо комбинация вакуумной дистилляции и процессов депарафинизации и обезмасливания масляных фракций и промышленных парафинов в кетон-ароматических избирательных растворителях [3, 7]. В [3] используется комбинация вакуумной дистилляции и центрифугирования. Недостатком вакуумной дистилляции является сложность установок и трудности поддержания глубокого вакуума. Для получения компонентов восков возможно использование также только процесса центрифугирования [8, 9]. Фугование масляного сырья в способе «Барисол-процесс» проводят из его раствора в смеси бензола (20 мас%) и дихлорэтана (80 мас%) [8]. Использование такого растворителя обеспечивает относительно высокую разность плотностей растворов масла и парафиновых углеводородов и, следовательно, высокую эффективность разделения получаемых продуктов. Существенным недостатком способов фракционирования воскового сырья с использованием таких растворителей, как бензол, толуол, дихлорэтан [8], является их высокая токсичность. Использование токсичных растворителей особенно нежелательно в лабораторных ус-

ловиях при производстве малотоннажных химических продуктов, к которым относится и производство восков.

Цель работы — получение компонента узкого фракционного состава с повышенным содержанием n -алканов C_{20-24} для восковых композиций методом центрифугирования пищевого парафина П-2 из растворов в гексане.

Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали пищевой парафин марки П-2 (ПАО «Славнефть-ЯНОС») с температурой каплепадения 51°C и плотностью при 20°C 804 кг·м⁻³. Центрифугирование парафина П-2 проводили из его растворов в гексане (ч.д.а., АО «Сибтехнология») при массовом соотношении гексан:парафин П-2 2:1 и 4:1 при температурах 5, 9, 12, 18 и 24°C. Относительное центробежное ускорение составляло 2147, 4059, 7547 и 12 108g. Скорость вращения ротора центрифуги при принятых значениях относительного центробежного ускорения составляла соответственно 4000, 5500, 7500 и 9500 об·мин⁻¹. Время фугования было принято равным 30 мин.

При выборе гексана учитывали его низкую токсичность и относительно высокую разницу плотностей парафинового сырья и гексана. Исходный парафин и гексан, взятые в определенном соотношении, загружали во фторопластовые пробирки емкостью 50 мл, нагревали в термостате при температуре на 15–20°C выше температуры помутнения сырьевой смеси (табл. 1) до получения прозрачного раствора. Сырьевую смесь при этой температуре подвергали термообработке в течение 10 мин. Пробирки с сырьевой смесью помещали в ротор рефрижераторной центрифуги, в которой заранее установлена требуемая для фугования температура. В работе использовалась программируемая рефрижераторная центрифуга SL/8R Centrifuge (Thermo Scientific). Центрифуга снабжена ротором с 6 пробирками с общей загрузкой до 300 мл, обеспечивает относительное центробежное ускорение ротора 12 108g в интервале температур 40±10°C. Охлаждение сырьевой смеси в центрифуге при выключенном роторе проводили до достижения температуры фугования. В процессе охлаждения происходило образование твердой фазы в виде кристаллов парафина, представляющих собой преимущественно высокоплавкие n -алканы. Низкоплавкие компоненты из исходного сырья, в том числе n -алканы фракции C_{20-24} , концентрировались в гексане в виде раствора. Далее полученную смесь при заданном от-

* Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справ. / Под ред. В. М. Школьников. М.: Изд. центр «Техинформ», 1999. С. 480.

** Там же.

*** Там же.

носителем центробежном ускорении центрифуги подвергали центрифугированию в течение 30 мин. Относительное центробежное ускорение (ОЦУ) рассчитывали по формуле*

$$\text{ОЦУ} = 1.11 \cdot 10^{-5} r n^2,$$

где r — радиус центрифуги (12.087 см), n — скорость вращения ротора центрифуги (об·мин⁻¹).

После центрифугирования в пробирках образуется твердый осадок с небольшим содержанием гексана. Твердый осадок представлял собой высокоплавкую фракцию парафина. Верхний слой в пробирках, представляющий собой раствор парафина в гексане, содержит низкоплавкую фракцию парафина с повышенным относительно исходного сырья содержанием n -алканов C_{20-24} . Гексан из низкоплавкой и высокоплавкой фракций после фугования удаляли отгонкой при атмосферном давлении. Удаление остатков растворителя и доведение фракций парафина до постоянного веса проводили в сушильном шкафу, работающем в паре с вакуумным насосом. В результате получали две фракции парафина: низкоплавкую, обогащенную n -алканами C_{20-24} , и высокоплавкую — с низким содержанием n -алканов C_{20-24} . По результатам фугования парафина П-2 составляли материальный баланс (табл. 1) и рассчитывали выход высокоплавкой, низкоплавкой фракций парафина и потери. Методом Уббелоде** определяли температуры каплепадения полученных фракций. Углеводородный состав полученных фракций определяли методом газожидкостной хроматографии.

Хроматографию парафина П-2 и получаемых из него фракций проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ «Мета-Хром»), снабженном колонкой МХТ 2887 10 м × 0.53 мм × × 2.65 мкм (Restek). Колонка предназначена для разделения n -алканов с длиной атомов углерода от C_7 до C_{45} . Содержание n -алканов в парафине П-2 и его фракциях определяли автоматически интегрированием площади пиков хроматограмм. Объем пробы, вводимой в колонку, составлял 0.06 мкл. Температурный режим 0–300°C, скорость поднятия температуры 5–10 град·мин⁻¹. Газ-носитель — гелий. Детектор — пламенно-ионизационный.

ИК-спектроскопию парафина П-2 и его фракций проводили с использованием ИК-Фурье-спектрофотометра Nicolet-380. ИК-спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–600 см⁻¹.

Диэлектрические спектры пищевого парафина П-2 и его низкоплавкой и высокоплавкой фракций определяли по зависимостям электрической емкости от температуры $C_p = f(t)$ при их охлаждении в интервале температур 60–20°C через 1 градус. Средняя скорость охлаждения 15 град·ч⁻¹. Измерения электрической емкости парафина П-2 и его фракций проводили на частоте электрического поля 1 кГц по методике [11, 12]. Установка для диэлектрической спектроскопии включала криостат (LOIP FT-311-80, АО «Лабораторное Оборудование и Приборы»), измерительную ячейку, стакан из нержавеющей стали для термостатирования ячейки и измеритель LCR (иммитанс E7-20, «МНИПИ»). Основным рабочим элементом служила ячейка, состоящая из системы коаксиальных электродов. Внутренний диаметр внешнего электрода составлял 38 мм, внешний диаметр внутреннего электрода — 36 мм. Высота рабочей части внутреннего измерительного электрода — 40 мм. Рабочий зазор между электродами 1 мм. Электроды выполнены из коррозионно-стойкой стали 12X18H10T*** (ООО МК «Уралсталь»), изоляцию электродов обеспечивали фторопластом. Исследуемый продукт помещали в межэлектродное пространство ячейки. Электрическую емкость парафина и его компонентов измеряли при параллельной схеме замещения. Диапазоны измерения электрической емкости C_p 0.001–1 Ф. Точность измерений электрической емкости составляла $C_p \pm 0.001$ пФ. Погрешность при измерении емкости не превышала 0.1% C_p . Электрическую емкость использовали для расчета диэлектрической проницаемости. Диэлектрическую проницаемость, имеющую оценочный характер, рассчитывали по упрощенной формуле $\epsilon = C_x/C_0$, где C_x — емкость ячейки с образцом (пФ); C_0 — емкость пустой ячейки, составляющая 59 ± 1.0 пФ. По результатам расчетов диэлектрической проницаемости $\epsilon = f(t)$ строили зависимости, по точкам перегиба на которых определяли температуры начала и окончания кристаллизации парафиновых углеводородов [10, 11].

* URL: <https://www.dia-m.ru/page.php?pageid=33734/> сайт фирмы «Диа-М», 2019 (дата обращения: 12.10.2019).

** ГОСТ 6793–74. Нефтепродукты. Метод определения температуры каплепадения (Petroleum products. Method of drop point determination). Введ. 01.01.75. М.: Гос. комитет стандартов Совета Министров СССР, 1974.

*** ГОСТ 5632–2014. Нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки (Stainless steels and corrosion resisting, heat-resisting and creep resisting alloys. Grades). Введ. 01.01.2015. М.: Стандартинформ, 2015.

Обсуждение результатов

Содержание н-алканов в исходном парафине П-2 88.71 мас%, остальное — изопарафины и парафино-нафтеновые углеводороды (табл. 2). Максимальное содержание в парафине П-2 приходится на н-гексакозан $C_{26}H_{54}$ (рис. 1).

При прочих равных условиях (разбавление гексаном парафина 2:1; относительное центробежное ускорение 2147 и 4059g; время фугования 30 мин) с понижением температуры фугования с 24 до 12°C выход низкоплавкой фракции парафина заметно уменьшается, а выход высокоплавкой фракции возрастает. Суммарное содержание н-алканов $\sum C_{20-24}$ в этих условиях в низкоплавкой фракции парафина возрастает, а в высокоплавкой фракции несколько уменьшается. Температура каплепадения низкоплавкой фракции парафина уменьшается, а высокоплавкой фракции возрастает. Возрастает разница между температурами каплепадения высокоплавкой и низкоплавкой фракций парафина (табл. 1).

При прочих равных условиях (разбавление гексаном парафина 2:1, температура центрифугирования 18°C, время центрифугирования 30 мин) повышение относительного центробежного ускорения при фуговании парафина П-2 с 2147 до 7547g приводит к повышению выхода низкоплавкой фракции парафина и понижению выхода высокоплавкой фракции.

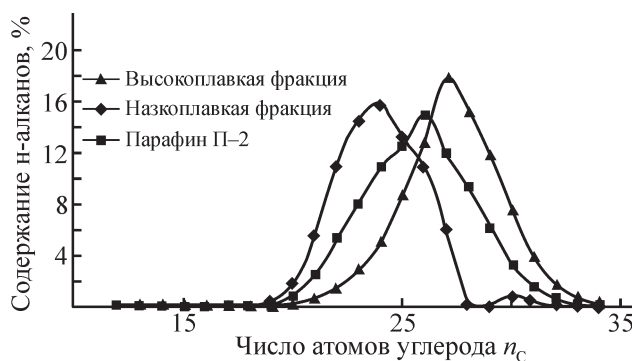


Рис. 1. Распределение н-алканов с числом атомов углерода при центрифугировании парафина П-2 из гексана. Параметры процесса: соотношение гексан:парафин П-2 = 4:1, относительное центробежное ускорение 12 108g, температура фугования 5°C, время фугования 30 мин.

Суммарное содержание н-алканов $\sum C_{20-24}$ в этих условиях в низкоплавкой фракции парафина возрастает, а в высокоплавкой фракции несколько уменьшается. Температура каплепадения низкоплавкой фракции парафина остается постоянной, а высокоплавкой фракции — несколько возрастает. Возрастает разница между температурами каплепадения высокоплавкой и низкоплавкой фракций парафина (табл. 1).

При прочих равных условиях (температура центрифугирования 9°C, относительное центробежное ускорение 12 108g, время фугования 30 мин) увели-

Таблица 1
Фракционирование парафина П-2 центрифугированием из гексана
Время фугования 30 мин

Параметры фугования				Показатели фугования						
массовое соотношение гексан:П-2	температура помутнения смеси (гексан + П-2), °C	относительное центробежное ускорение	температура центрифугирования, °C	выход фракций, мас%			низкоплавкая фракция		высокоплавкая фракция	
				низкоплавкой	высокоплавкой	потери	температура каплепадения, °C	содержание н-алканов C_{20-24} , мас%	температура каплепадения, °C	содержание н-алканов C_{20-24} , мас%
2:1	30.0	2147g	24	78.50	20.30	1.2	52.0	30.35	54.0	24.83
			18	45.00	54.60	0.4	49.0	38.58	53.0	23.32
			12	15.40	81.50	3.1	47.0	44.06	53.0	22.32
		4059g	24	89.93	9.83	0.24	51.0	28.23	55.0	23.38
			18	51.30	48.70	0.03	49.0	40.04	53.5	21.57
			12	29.20	69.30	1.50	47.0	46.02	53.0	21.28
4:1	23.0	12 108g	18	61.40	37.00	1.60	49.0	41.49	54.0	21.14
			9	41.52	58.46	0.02	46.8	43.12	54.0	16.44
			5	45.50	53.81	0.69	47.8	47.63	55.5	12.90

чение разбавления гексаном парафина П-2 с 2:1 до 4:1 приводит к повышению выхода низкоплавкой фракции парафина и соответственно к уменьшению выхода высокоплавкой. В этих условиях несколько возрастает суммарное содержание n -алканов $\sum C_{20-24}$ в низкоплавкой фракции парафина. Возрастает разность температур каплепадения между низкоплавкой и высокоплавкой фракциями (табл. 1). При более высоком разбавлении парафина гексаном и более высоких значениях ОЦУ для улучшения качества низкоплавкой фракции парафина требуется понижение температуры центрифугирования (табл. 1). Максимальное содержание n -алканов $\sum C_{20-24}$ в низкоплавкой фракции парафина, составляющее 47.63 мас%, достигается при разбавлении парафина гексаном в 4 раза, температуре фугования 5°C и ОЦУ 12 108g. Выход низкоплавкой фракции парафина при этом 45.5 мас%. Высокоплавкая фракция с пониженным относительно сырья содержанием n -алканов фракции $\sum C_{20-24}$ может быть рекомендована в качестве компонента для получения других более высокоплавких восков, чем воск «Ж».

Парафин П-2 и его фракции, полученные при оптимальных условиях процесса центрифугирования, исследовали методами хроматографии, ИК-спектроскопии и дизельметрии. n -Алканы $\sum C_{11+}$ в большей степени концентрируются в высокоплавкой фракции. Их содержание в этой фракции относительно парафина П-2 возрастает. Одновременно содержание n -алканов в низкоплавкой фракции относительно парафина

П-2 заметно снижается. При принятых условиях центрифугирования в низкоплавкой фракции парафина в большей степени, чем в высокоплавкой, концентрируются изопарафины и парафино-нафтеновые углеводороды (табл. 2). Таким образом, понижение температуры каплепадения низкоплавкой фракции относительно исходного парафина происходит не только за счет концентрирования в этой фракции низкоплавких n -алканов, но и за счет повышенного содержания в низкоплавкой фракции парафина кристаллизующихся изопарафинов и парафино-нафтен.

По данным хроматографии установлено существенное перераспределение n -алканов по числу атомов углерода n_C в низкоплавкой и высокоплавкой фракциях парафина относительно исходного парафина П-2 (рис. 1). Содержание относительно низкоплавких n -алканов в низкоплавкой фракции существенно возрастает, содержание высокоплавких n -алканов в высокоплавкой фракции относительно парафина П-2 возрастает (табл. 2). В результате кривые зависимости содержания n -алканов от числа атомов углерода $C_n = f(n_C)$ для низкоплавкой фракции относительно парафина П-2 смещаются влево, а для высокоплавкой — вправо (рис. 1). Низкоплавкая фракция обогащается n -алканами $\sum C_{20-24}$, соответственно высокоплавкая фракция обедняется этими парафинами (рис. 1, табл. 2).

Полосы поглощения в ИК-спектрах при волновом числе 720 см^{-1} [маятниковые колебания при $-(\text{CH}_2)_n$

Таблица 2

Содержание фракций n -алканов C_{11+} , C_{20-24} и суммы изопарафинов и парафино-нафтенных углеводородов в парафине П-2 и его фракциях

Параметры центрифугирования: соотношение гексан:парафин П-2 = 4:1, относительное центробежное ускорение 12 108g, температура фугования 5°C, время фугования 30 мин

Показатель	Парафин П-2 и его фракции		
	низкоплавкая	П-2	высокоплавкая
Содержание (по данным хроматографии), мас%:			
n -алканов C_{11+}	81.80	88.71	92.21
n -алканов C_{20-24}	47.63	27.69	12.90
суммы изопарафинов (ИП) и парафино-нафтенных углеводородов (ПН) $\sum(C_{\text{ИП}} + C_{\text{ПН}})$	18.20	11.29	7.79
Коэффициент относительных интенсивностей β_i^A (по данным ИК-спектроскопии):			
характеризующий разветвленность углеводородов парафина П-2 и его фракций $\beta_{720}^{1464} = D_{720}/D_{1464}$	1.165	1.125	1.076
характеризующий степень кристалличности парафина П-2 и его высокоплавкой фракции $\beta_{730}^{720} = D_{730}/D_{720}$	—	0.899	0.981

($n > 4$)], полосы поглощения при 1467 см^{-1} (ножничные колебания CH_2 -групп) и полосы поглощения при $1380\text{--}1378 \text{ см}^{-1}$ (симметричные деформационные колебания —CH_3 -групп) имеют общие закономерности. С увеличением содержания n -алканов C_{11+} и уменьшением суммарного содержания кристаллизующихся изопарафинов и парафино-нафтеновых углеводородов в низкоплавкой фракции, исходном парафине и высокоплавкой фракции интенсивность всех упомянутых полос поглощения уменьшается. Интенсивность полос поглощения при волновых числах 720 и 1467 см^{-1} заметно превосходит интенсивность полос поглощения при $1380\text{--}1378 \text{ см}^{-1}$. Изменения интенсивности полос поглощения низкоплавкой и высокоплавкой фракций при 720 см^{-1} относительно парафина П-2 составляют около 7.2% . Изменения интенсивности полос поглощения низкоплавкой и высокоплавкой фракций при волновых числах $1380\text{--}1378$ и 1467 см^{-1} относительно парафина П-2 составляют около $15.0\text{--}15.3\%$.

В ИК-спектрах парафина П-2 и высокоплавкой фракции этого парафина при волновом числе около 728 см^{-1} обнаруживается дублет маятниковых колебаний CH_2 -групп с высокой степенью интенсивности. В ИК-спектре низкоплавкой фракции парафина П-2 такой дублет отсутствует. Считается, что дублет при волновом числе около 728 см^{-1} отсутствует только в ИК-спектрах жидких парафинов* [12–15]. Низкоплавкая фракция парафина П-2 имеет температуру каплепадения выше 47°C и поэтому не является жидким парафином. Низкоплавкая фракция парафина П-2 преимущественно состоит из n -алканов (табл. 2). Очевидно, отсутствие в ИК-спектре дублета при 728 см^{-1} связано с повышенным содержанием в низкоплавкой фракции парафина П-2 изопарафинов и парафино-нафтенов.

С увеличением общего содержания n -алканов последовательно от низкоплавкой фракции парафина П-2 к парафину П-2 и высокоплавкой фракции парафина П-2 установлено смещение значений волновых чисел в ИК-спектре при 2853 и 2926 см^{-1} в область меньших значений. Эти волновые числа характеризуют симметричные и асимметричные валентные полосы поглощения соответственно CH_2 - и CH_3 -групп.

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах парафиновых углеводородов использованы для расчета коэффициентов относительных интенсивностей β_i^A углеводородных групп и связей.

* Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. шк., 1971. С. 25–29, 214–234.

Разветвленность парафиновых углеводородов оценивали по коэффициенту $\beta_{720}^{1464} = D_{720}/D_{1464}$ [16], значения которого (табл. 2) соответствуют соотношению содержания n -алканов и суммарного содержания изопарафинов и парафино-нафтеновых углеводородов в парафине П-2 и его фракциях. Чем больше суммарное содержание изопарафинов и парафино-нафтеновых углеводородов в парафине или фракциях парафина П-2, тем больше значения коэффициента $\beta_{720}^{1464} = D_{720}/D_{1464}$.

Коэффициент $\beta_{720}^{720} = D_{730}/D_{720}$ использован для характеристики степени кристалличности парафина П-2 и его фракций [17].

Зависимости диэлектрической проницаемости пищевого парафина П-2 и его фракций от температуры $\epsilon(t)$ получены при оптимальных параметрах центрифугирования: соотношение гексан:парафин П-2 = 4:1, относительное центробежное ускорение 12 108g , температура фугования 5°C , время фугования 30 мин. Зависимости $\epsilon(t)$ парафина П-2 и его фракций от температуры t имеют экстремальный характер (рис. 2). С понижением температуры в интервале $60\text{--}t_1^\circ\text{C}$ диэлектрическая проницаемость парафиновых углеводородов ϵ несколько возрастает. В интервале температур $t_1\text{--}t_2$ значения диэлектрической проницаемости ϵ возрастают скачкообразно с образованием максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{макс}}$ при температуре t_2 . По данным работ [10, 11], в области температур $t_1\text{--}t_2$ происходит кристаллизация парафиновых углеводородов. Понижение температуры парафиновых углеводородов в интервале температур $t_2\text{--}20^\circ\text{C}$ сопровождается относительно плавным падением диэлектрической проницаемости с образованием на кривых зависимости $\epsilon(t)$ критических температурных точек перегиба t_3 и t_4 , которые связаны с твердофазными переходами в парафиновых углеводородах.

С учетом работ [10, 11, 18, 19] температурный участок $t_2\text{--}t_3$ можно отнести к гексагональной (rot_2 -состояние) сингонии. Температурная область в интервале $t_3\text{--}20^\circ\text{C}$ относится к ромбической сингонии, включая температурный интервал $t_3\text{--}t_4$, соответствующий переходному ротационному состоянию rot_1 ромбической сингонии (рис. 2). Значения диэлектрической проницаемости на зависимостях $\epsilon(t)$ при температурах $t_4\text{--}20^\circ\text{C}$ снижаются более интенсивно в случае парафина П-2 и низкоплавкой фракции парафина. Процессу структурирования ромбической сингонии в высокоплавкой фракции способствует повышенное содержание в этой фракции n -алканов по сравнению с парафином П-2 и низкоплавкой фракцией (табл. 1, 2).

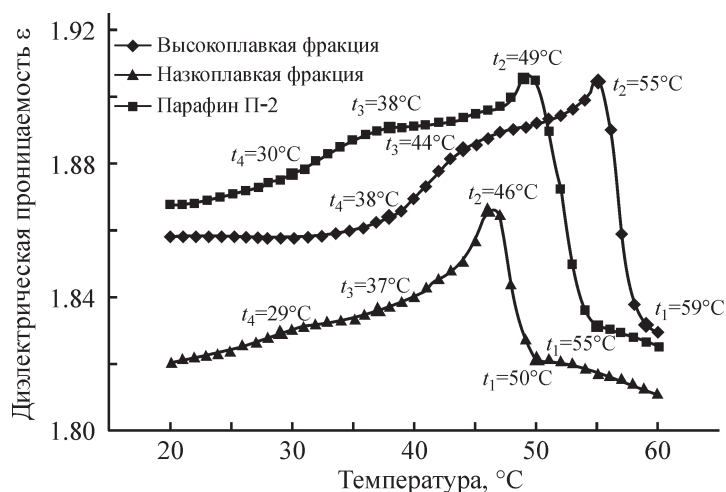


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости пищевого парафина П-2 и его фракций — низкоплавкой и высокоплавкой от температуры.

Параметры центрифугирования: соотношение гексан:парафин П-2 = 4:1, относительное центробежное ускорения 12 108g, температура фугования 5°C, время фугования 30 мин.

Напротив, повышенное содержание изопарафиновых и парафино-нафтеновых углеводородов в парафине П-2 и низкоплавкой фракции этого парафина при принятой скорости охлаждения замедляет формирование ромбической сингонии.

Температуры начала t_1 и окончания t_2 кристаллизации низкоплавкой фракции смещаются в область низких температур относительно парафина П-2. Температуры t_1 и t_2 высокоплавкой фракции смещаются в область более высоких температур относительно парафина П-2 (рис. 2, табл. 3). Температурные интервалы кристаллизации низкоплавкой и высокоплавкой фракций составляют 4°C против температурного интервала кристаллизации парафина П-2, составляющего 6°C. Это связано с тем, что температурные интервалы кристаллизации низкоплавкой и высокоплавкой фракций более узкие, чем в случае парафина П-2.

Температурная область плавления, обратная температурной области кристаллизации парафинов, определяется как температурная область их активного расширения [1]. Считается, что чем больше объемное расширение (на 1 градус) при плавлении парафиновых восков и чем меньше объемное расширение в твердом и жидком состояниях, тем более эффективны воски [1]. Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры $\epsilon = f(t)$ по принятой нами методике определяются при понижении температуры с 60 до 20°C, т. е. эти зависимости фиксируют процесс кристаллизации парафинов и соответственно не объемное расширение парафинов, а их усадку. Вид зависимостей $\epsilon = f(t)$, получаемых при диэлектри-

ческой спектроскопии парафинов (рис. 2), близок к зависимостям, получаемым при дилатометрии [1]. По этой причине нами принято, что величина, характеризующая изменение диэлектрической проницаемости парафинов и их фракций по температуре $\Delta\epsilon/\Delta t$, может использоваться для оценки эффективности парафиновых восков. Зная углеводородный состав парафина П-2 и его фракций (табл. 2), можно выявить влияние содержания н-алканов, изопарафиновых и парафино-нафтеновых углеводородов на величину $\Delta\epsilon/\Delta t$. Изменение диэлектрической проницаемости парафинов по температуре в области их кристаллизации связано с углеводородным составом парафина П-2 и его фракций корреляционным уравнением $\Delta\epsilon/\Delta t = 0.0009(C_{11} + \sum(C_{ИП} + C_{ПН})) + 0.0065$ с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.909$. Невысокие значения достоверности аппроксимации объясняются трудностью поддержания постоянной скорости охлаждения парафинов при измерении диэлектрической проницаемости особенно в области их кристаллизации. В полученном корреляционном уравнении $\sum(C_{ИП} + C_{ПН})$ означают суммарное содержание в парафине и его фракциях изопарафинов ИП и парафино-нафтенов ПН. Таким образом, значения $\Delta\epsilon/\Delta t$, а следовательно, эффективность парафинов в температурной области их активного расширения (при кристаллизации усадка) тем выше, чем больше в их составе содержание н-алканов и меньше содержание изопарафиновых и парафино-нафтеновых углеводородов.

Установлено существенное перераспределение н-алканов $\sum C_{20-24}$ между низкоплавкими и высокоплавкими фракциями в зависимости от условий

Таблица 3
Сравнительные показатели по данным хроматографии и диэлькометрии парафина П-2 и полученных из него продуктов низкоплавкой и высокоплавкой фракций

Парафин П-2 и его фракции	Температура кристаллизации, °С		Температурная область кристаллизации $\Delta t = t_1 - t_2, ^\circ\text{C}$	Диэлектрическая проницаемость при температуре кристаллизации		Разница диэлектрических проницаемостей при температурах начала и окончания кристаллизации $\Delta\epsilon = \epsilon_{t_2} - \epsilon_{t_1}$	Отношение разницы диэлектрических проницаемостей $\Delta\epsilon$ при температурах начала t_1 и окончания t_2 кристаллизации парафинов к температурному интервалу кристаллизации Δt	Отношение содержания н-алканов C_{11+} , мас%, к содержанию суммы кристаллизующихся изопарафинов и парафино-нафтенов $\frac{\sum(\text{C}_{11\text{ип}} + \text{C}_{11\text{н}})}{\text{C}_{11+\sum}(\text{C}_{11\text{ип}} + \text{C}_{11\text{н}})}$
	начала t_1	окончания t_2		начала ϵ_{t_1}	окончания ϵ_{t_2}			
Низкоплавкая	50	46	4	1.821	1.866	0.045	0.0113	4.49
Парафин П-2	55	49	6	1.831	1.906	0.075	0.0125	7.86
Высокоплавкая	59	55	4	1.832	1.904	0.072	0.0180	11.84

центрифугирования. Суммарное содержание *n*-алканов $\sum C_{20-24}$ возрастает с 27.69 в исходном парафине П-2 до 47.63 мас% в низкоплавкой фракции. Суммарное содержание *n*-алканов $\sum C_{20-24}$ в высокоплавкой фракции снижается до 12.9 мас% относительно исходного парафина. Это подтверждается также и изменением температур каплепадения низкоплавкой и высокоплавкой фракций парафина (табл. 1). Центрифугирование при разбавлении гексаном парафина 2:1 и относительном центробежном ускорении до 7547*g* независимо от температуры процесса дает разницу температур каплепадения фракций парафина 2.0–5.0°C. Центрифугирование парафина при относительном центробежном ускорении 12 108*g* независимо от других условий процесса дает разницу температур каплепадения фракций парафина 7.2–8.0°C.

Разница температур начала и окончания кристаллизации низкоплавкой и высокоплавкой фракций и разница температур окончания кристаллизации этих фракций составила 9°C (табл. 3, рис. 2), что несколько превышает разницу температур каплепадения для этих же фракций (табл. 1).

Температуры каплепадения по Уббелюде при сопоставлении с данными диэлектрической спектроскопии приходятся на температурную область в интервале t_1-t_2 кристаллизации парафина П-2 и его фракций (табл. 1, 3; рис. 2). Некоторые отклонения температур каплепадения от средних значений между температурами начала и окончания кристаллизации по данным диэлькометрии могут быть связаны с тем, что температуры каплепадения по Уббелюде определяются при нагреве парафина и его фракций, а температуры начала и окончания кристаллизации — при охлаждении.

Выводы

Использование метода центрифугирования пищевого парафина П-2 из растворов в гексане позволяет получать компонент восковых композиций с повышенным содержанием относительно исходного сырья *n*-алканов фракции C_{20-24} . Содержание *n*-алканов C_{20-24} в низкоплавких фракциях относительно исходного парафина повышается с 27.7 до 43.6–47.6 мас% при выходе 45.5–66.0 мас%. Определены оптимальные условия центрифугирования парафина из его растворов в гексане: относительное центробежное ускорение центрифуги 12 108*g* и разбавление гексаном парафина 2:1–4:1. Оптимальная температура центрифугирования 5–9°C.

Смещение температурной области кристаллизации низкоплавких фракций, по данным диэлектрической спектроскопии, в область низких температур и понижение температур каплепадения этих фракций относительно исходного парафина происходит не только за счет концентрирования в низкоплавких фракциях *n*-алканов C_{20-24} , но и за счет повышенного суммарного содержания в них кристаллизующихся изопарафинов и парафино-нафтенов $\sum(C_{\text{ИП}} + C_{\text{ПН}})$. Для низкоплавкого компонента воска в отличие от парафина П-2 и высокоплавкого компонента воска отсутствует дублет при волновом числе ИК-спектра 728 cm^{-1} .

Изменение диэлектрической проницаемости парафинов по температуре $\Delta\epsilon/\Delta t$ в области их кристаллизации связано с углеводородным составом парафина П-2 и его фракций корреляционным уравнением $\Delta\epsilon/\Delta t = 0.0009(C_{11+}/\sum(C_{\text{ИП}} + C_{\text{ПН}})) + 0.0065$ с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.909$. Значения $\Delta\epsilon/\Delta t$, а следовательно, эффективность парафинов в температурной области их активного расширения (или усадки при кристаллизации) тем выше, чем больше в их составе общее содержание *n*-алканов $\sum C_{11+}$ и меньше суммарное содержание изопарафиновых и парафино-нафтеновых углеводородов $\sum(C_{\text{ИП}} + C_{\text{ПН}})$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

С. Г. Агаев — постановка цели работы, обработка и расшифровка экспериментальных данных, работа с литературой, работа над написанием статьи; А. А. Байда — организация эксперимента и обработка результатов экспериментальной части; М. А. Тюльков — выполнение экспериментальной части: центрифугирование парафина, диэлектрическая спектроскопия, определение температуры каплепадения; С. В. Гультаев — выполнение экспериментальной части: ИК-спектроскопия; О. О. Майорова — выполнение экспериментальной части: центрифугирование парафина, диэлектрическая спектроскопия, определение температуры каплепадения, работа с литературой для введения и ее поиск, работа над написанием статьи; А. Г. Мозырев — выполнение экспериментальной части: хроматография.

Информация об авторах

Агаев Славик Гамид оглы, д.т.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8671-6389>

Байда Александр Александрович, к.т.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4142-6847>

Тюльков Михаил Анатольевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1509-8218>

Гультияев Сергей Валентинович, 13.03.1981–19.01.2019.

Майорова Ольга Олеговна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5514-4624>

Мозырев Андрей Геннадьевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6769-3927>

Список литературы

- [1] Тимошенко К. Д. Датчики температуры с твердым наполнителем. М.: Машиностроение, 1975. С. 80–82.
- [2] Пат. РФ 2736484 (опубл. 17.11.2020). Способ получения компонента парафиновых восков с повышенным содержанием н-алканов фракции C_{20–24}.
- [3] Круглов (мл.) С. С., Паташников Г. Л., Круглов (ст.) С. С. Технология кристаллизационного фракционирования для получения парафиновых теплоаккумулирующих материалов // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2020. № 4 (118). С. 33–38. [https://doi.org/10.33285/1999-6934-2020-4\(118\)-33-38](https://doi.org/10.33285/1999-6934-2020-4(118)-33-38)
- [4] Alkilani M., Sopian K., Alghoul M. A., Sohif Mat. Using a paraffin wax-aluminum compound as a thermal storage material in a solar air heater // ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2009. V. 4. N 10. P. 74–77.
- [5] Thirugnanam C., Marimuthu P. Experimental analysis of latent heat thermal energy storage using paraffin wax as phase change material // Int. J. Eng. Innovative Technol. 2013. V. 3. P. 372–376.
- [6] Nobuyuki K., Masayuki K., Hideki K., Ryoichi T., Hitoshi M., Yasuhiro U., Kiichi T. A Thermal-expansion-type microactuator with paraffin as the expansive material // JSME Int. J. Ser. C. 1997. V. 4. N 4. P. 736–742. <https://doi.org/10.1299/jsmec.40.736>
- [7] Crause J. C., Nieuwoudt I. Paraffin wax fractionation: State of the art vs. supercritical fluid fractionation // J. Supercrit Fluids. 2003. V. 27. P. 39–54. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00185-7](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00185-7)
- [8] Богданов Н. Ф., Переверзев А. Н. Депарафинизация нефтяных продуктов. М.: Гос. науч.-техн. изд-во нефт. и горно-топлив. лит-ры, 1961. С. 191–205.
- [9] Dilavar S., Srivastava S. P., Joshi G. C., Phatak S. D. Crystallization characteristics of waxes from undoped doped crude oil: X-Ray diffraction study // Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie. 1994. V. 47. P. 150–152.
- [10] Агаев С. Г., Дерюгина О. П. Температурно-диэлектрическая спектроскопия парафиновых углеводородов // Изв. вузов. Нефть и газ. 1991. № 8. С. 45–49.
- [11] Агаев С. Г., Дерюгина О. П. Влияние депрессорных присадок на фазовые переходы в н-трикозане // Изв. вузов. Нефть и газ. 1992. № 5–6. С. 37–43.
- [12] Куклинский А. Я., Пушкина Р. А., Зимица К. И. Определение метиленовых групп в пяти- и шестичленных нафтеновых кольцах по инфракрасным спектрам поглощения // ХТТМ. 1968. № 3. С. 53–60.
- [13] Пушкина Р. А., Куклинский А. Я. Определение метиленовых групп в цепях насыщенных углеводородов по инфракрасным спектрам поглощения // ХТТМ. 1974. № 5. С. 55–58.
- [14] Куклинский А. Я., Пушкина Р. А. Определение степени разветвленности цепей насыщенных нефтяных углеводородов // ХТТМ. 1974. № 7. С. 56–58.
- [15] Куклинский А. Я., Пушкина Р. А. Исследование структуры насыщенных углеводородов нефтей, нефтепродуктов и органического вещества пород по инфракрасным спектрам поглощения // Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 3. С. 346–353.
- [16] Агаев С. Г., Землянский Е. О., Гультияев С. В. Парафиновые отложения Верхнесалатского месторождения Томской области // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2006. № 3. С. 8–12.
- [17] Иванова Л. В., Сафиева Р. З., Кошелев В. Н. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестн. Башкир. ун-та. 2008. Т. 13. № 4. С. 869–874.
- [18] Котельникова Е. Н., Филатов С. К., Филиппова И. В. Кристаллохимия ротационных веществ (на примере парафинов) // Зап. Всерос. об-ва. 1997. Ч. СХХVI. № 4. С. 7–29.
- [19] Александрова Э. А., Котельникова Е. Н., Филатов С. К. Изучение фазового состояния и свойств нефтяных парафинов методом терморентгенографии // Изв. вузов. Нефть и газ. 1988. № 4. С. 39–45.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА НА ВЫХОД И КАЧЕСТВО НАФТАЛИНА

© К. И. Трусов, Е. М. Осипёнок, А. И. Юсевич

Белорусский государственный технологический университет,
220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13А
E-mail: trusov2269@gmail.com

Поступила в Редакцию 23 февраля 2022 г.
После доработки 15 июля 2022 г.
Принята к публикации 15 июля 2022 г.

Тяжелую смолу пиролиза подвергали термической обработке в течение 6–8 ч при 250–270°C в автоклаве с мешалкой, после чего разделяли на дистиллят и кубовый остаток путем атмосферно-вакуумной перегонки. Дистиллят перегоняли повторно с выделением узких фракций: преднафталиновой (н.к–200°C), нафталиновой (200–230°C), метилнафталиновой (230–245°C), остаточной (245–340°C). Термическая обработка приводила к увеличению выхода нафталиновой фракции и содержания нафталина в ней при одновременном снижении концентрации непредельных соединений: моно- и бициклических алкенов и диенов, винилароматических углеводородов, индена и его гомологов, дигидронафталинов. Нафталин извлекали из нафталиновой фракции методом кристаллизации и очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Благодаря термообработке смолы выход очищенного нафталина вырос вдвое, увеличилась его температура плавления на 0.4–0.7°C, снизился показатель окраски по иодной шкале на 18–19 единиц. После термообработки нафталин кристаллизовался не только из узкой нафталиновой фракции, но и из широкого дистиллята, отобранного при первичной перегонке тяжелой смолы пиролиза. Выход очищенного нафталина в этом случае был на 11.3–27.7 отн% ниже, но температура плавления на 0.3–0.6°C выше, чем при выделении из нафталиновой фракции. Наилучшие показатели по выходу и качеству нафталина были достигнуты после термообработки смолы при 260°C в течение 7 ч.

Ключевые слова: *тяжелая смола пиролиза; термополимеризация; дистилляция; кристаллизация; фильтрование; нафталин*

DOI: 10.31857/S0044461822050115, EDN: DJJOMV

Тяжелая смола пиролиза является крупнотоннажным побочным продуктом производства этилена и пропилена методом термического разложения нефтяного сырья [1]. Она содержит 8–15 мас% нафталина и такое же количество алкилнафталинов [1, 2], поэтому является перспективным источником этих продуктов.

Существующие способы получения нафталина предусматривают выделение нафталинсодержащей фракции из жидких продуктов пиролиза методом ректификации с последующей кристаллизацией из нее целевого вещества [3]. Дополнительное количество нафталина может быть получено путем деалкилирования метил- и диметилнафталинов, однако данный процесс требует высоких температур, проводится в

присутствии катализатора и характеризуется высоким расходом водорода [4].

В нафталиновой фракции, выделенной из продуктов пиролиза, присутствует значительное количество непредельных углеводородов. Они приводят к осмолению нафталина при хранении, а также являются причиной резкого запаха. Если такой нафталин использовать для производства фталевого ангидрида, то непредельные углеводороды будут отрицательно влиять на процесс окисления [5]. Кроме того, наличие непредельных соединений, склонных к полимеризации, усложняет ректификацию тяжелой смолы пиролиза.

На выход и качество нафталина может оказывать существенное влияние температурный диапазон ки-

пения нафталинсодержащей фракции, из которой он выделяется. Температура кипения чистого нафталина при 760 мм рт. ст. составляет 218°C.* Согласно источнику [1], нафталиновая фракция, получаемая при переработке жидких продуктов пиролиза, как правило, характеризуется интервалом температур кипения 200–230°C. Предлагается выделять более узкую фракцию 215–220°C, где содержание нафталина может достигать 96 мас%, однако при этом не учитываются потери нафталина с соседними фракциями. Так, согласно работе [6], содержание нафталина во фракции 225–245°C может составлять от 10 до 15 мас%. Очевидно, от температурного диапазона кипения нафталиновой фракции будут зависеть степень извлечения нафталина из тяжелой смолы пиролиза, количество примесей в целевом продукте и затраты на его очистку.

Простейшим методом выделения нафталина из нафталиновой фракции является кристаллизация с последующим фильтр-прессованием. Однако инден и его гомологи кристаллизуются вместе с нафталином, образуя смешанные кристаллы и загрязняя целевой продукт [7]. Нафталин высокой степени чистоты может быть получен азеотропной ректификацией нафталинового концентрата, например, с этиленгликолем [8], однако данный способ требует значительных энергетических затрат на испарение азеотропного агента и сушку кристаллического нафталина после его водной промывки.

Для удаления непредельных соединений применяют химическую очистку нафталиновой фракции, например, обработку серной кислотой [9]. Метод позволяет получать нафталин с температурой кристаллизации 79.5–79.7°C. Недостатком метода является образование нафталинсульфокислот, что приводит к потерям нафталина.

Уменьшить количество непредельных углеводородов в нафталиновой фракции можно также, подвергнув ее гидроочистке [10]. Недостатком такого способа является частичное гидрирование нафталина и высокий расход водорода. Кроме того, трудно избежать полимеризации реакционноспособных непредельных соединений при нагреве и образования углеродистых отложений на гетерогенном катализаторе.

Еще один вариант химической очистки нафталина заключается в каталитической полимеризации непредельных углеводородов тяжелой смолы пиролиза с последующим выделением узкой нафталино-

вой фракции 216–218.5°C ректификацией. Процесс полимеризации осуществляется в присутствии алюмокобальтмолибденового катализатора, CoO 2.0–6.0 мас% и MoO_3 10.0–18.0 мас% на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Процесс ведут при температуре 180–280°C и давлении 0.6 МПа в течение 1–10 ч [11]. Как сообщается, в результате можно получить нафталин высокой степени чистоты с выходом около 90% от его потенциального содержания. Недостатками способа являются неизбежное снижение активности катализатора в процессе полимеризации и необходимость его периодической регенерации или замены, а также использование ректификации при выделении нафталина из продуктов реакции. Все это усложняет и удорожает технологический процесс.

В патенте [12] предложен способ получения высокоочищенного нафталина, включающий термическую обработку тяжелой смолы пиролиза без катализатора в реакторе автоклавного типа при температуре 200–300°C и давлении 0.1–1.0 МПа в течение 2–10 ч. Ненасыщенные соединения полимеризуются, и нафталиновую фракцию отделяют от высококипящих смол с помощью простой атмосферно-вакуумной перегонки. Полученный концентрат направляют на кристаллизацию и выделяют нафталин, имеющий температуру кристаллизации 72–79.8°C и цвет по иодометрической шкале <1–4 мг $\text{I}_2/100 \text{ см}^3$. Возможно также добавление пероксидных инициаторов, диеновых и винилароматических соединений к сырью для интенсификации процесса полимеризации. Однако в описании изобретения нет информации о фракционном составе тяжелой смолы пиролиза, условиях ее перегонки после термообработки, пределах выкипания дистиллята, выходе нафталина относительно его содержания в сырье, потерях целевого вещества с фильтратом, что не позволяет судить об эффективности предложенного способа получения нафталина. Кроме того, не приводятся сведения о выходе и свойствах кубового остатка дистилляции. Между тем образование кубового остатка может быть значительным, а его товарная ценность может сильно влиять на экономические показатели процесса получения нафталина в целом.

Ранее [13] нами были найдены оптимальные условия термической обработки и последующей перегонки тяжелой смолы пиролиза, позволяющие достичь максимального выхода кубового продукта — нефтеполимерной смолы, которая находит применение в качестве мягчителя и повысителя клейкости резиновых смесей в шинном производстве [14], а в перспективе может стать востребованным сырьем для получения более ценных светлых углеводородных смол [15, 16].

* Справочник химика. Т. 2 / Под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1971. С. 810–811.

Попутно с нефтеполимерной смолой образуется дистиллят с высоким содержанием нафталина.

Цель настоящей работы — изучение возможности получения товарного нафталина, очищенного от непредельных соединений, при целевом производстве нефтеполимерной смолы из тяжелой смолы пиролиза.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была выбрана тяжелая смола пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» со следующими характеристиками: температура перегонки 3% объема — 195°C, плотность при 20°C — 1.045 г·см⁻³, массовая доля воды — 0.12%, массовая доля механических примесей — 0.0089%, иодное число — 58.8 г I₂/100 г, содержание серы — 0.037 мас%.

Термообработку тяжелой смолы пиролиза осуществляли в реакторе Rexo Engineering Co., Ltd, оборудованном лопастной мешалкой, наружным электрообогревом, встроенной петлей охлаждения и системой регулирования температуры и давления.

В реактор объемом 1000 мл загружали 700 мл тяжелой смолы пиролиза. Термообработку осуществляли при температурах 250–270°C, давлении 1–3 атм (изб.), частота вращения мешалки составляла 300 об·мин⁻¹. Время реакции варьировали от 6 до 8 ч. В таких условиях достигается максимальный выход нефтеполимерной смолы, как было показано в работе [13]. После завершения термообработки реакционную смесь охлаждали до 120°C и выгружали из реактора. Таким образом было получено три образца реакционных смесей: PC1 (250°C, 6 ч), PC2 (260°C, 7 ч), PC3 (270°C, 8 ч).

Реакционные смеси разделяли на низкомолекулярную часть (суммарный дистиллят, содержащий нафталин) и высокомолекулярную часть (кубовый остаток, представляющий собой нефтеполимерную смолу) перегонкой в вакууме при 10 мм рт. ст. и конечной температуре отбора дистиллята 190°C. При таких же условиях перегоняли и исходную тяжелую смолу пиролиза.

Суммарные дистилляты далее разгоняли на узкие фракции: преднафталиновую (<200°C), нафталиновую (200–230°C), метилнафталиновую (230–245°C), кубовый остаток (245–340°C).

Содержание нафталина во фракциях измеряли газохроматографическим методом. Хроматограммы записывали на приборе Хроматэк Кристалл 5000.2 (ЗАО СКБ «Хроматэк») с пламенно-ионизационным детектором, стальной капиллярной колонкой Restek MXT-1 (30 м × 0.53 м × 0.25 мкм), газ-носитель —

водород. Условия хроматографирования: температура испарителя 300°C, температура детектора 360°C, расход газа-носителя 102 мл·мин⁻¹, объем вводимой пробы 0.02 мкл, деление потока между колонкой и сбросом в атмосферу 1:50, температуру термостата с момента ввода пробы повышали от 35 до 190°C со скоростью 10 град·мин⁻¹.

Массовые коэффициенты чувствительности детектора по нафталину и его гомологам проверяли методом стандартных добавок и установили, что в анализируемых фракциях они близки к 1. Поэтому массовую долю нафталина определяли как отношение площади пика хроматографического отклика нафталина к суммарной площади хроматограммы.

Содержание общей серы в тяжелой смоле пиролиза, реакционных смесей и выделенных из них нафталиновых фракциях определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии* на приборе HORIBA SLFA-20.

Химический состав дистиллятных фракций тяжелой смолы пиролиза и реакционных смесей исследовали методом хроматомасс-спектрометрии на приборе Agilent 7890A/5975C (Agilent Technologies), оснащенном капиллярной колонкой HP-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), в режиме электронной ионизации с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Условия хроматографирования: температуру с момента ввода пробы повышали от 80 до 300°C со скоростью 10 град·мин⁻¹, затем выдерживали в течение 20 мин. Оценку содержания компонентов осуществляли методом внутренней нормализации без учета эффективности ионизации. Базовые линии при интегрировании хроматографических пиков проводили методом «от впадины к впадине». Идентификацию веществ проводили по базе масс-спектров Национального института стандартов и технологий США NIST 11.

ИК-спектры дистиллятов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1202 (ООО «Инфраспек») в диапазоне волновых чисел 4000–600 см⁻¹. Жидкие образцы наносили на приставку многократного нарушенного полного внутреннего отражения. По интенсивностям соответствующих полос на ИК-спектрах оценивали содержание непредельных связей в образцах. Спектры нафталиновых фракций были записаны после отделения от них нафталина, выпавшего в осадок.

* ГОСТ 32139–2019. Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Сырой нафталин выделяли фильтрованием из суммарных дистиллятов реакционных смесей, а также из нафталиновых фракций дистиллятов исходной тяжелой смолы пиролиза и реакционных смесей. Каждую фракцию предварительно подогревали до полного растворения осадка нафталина, переносили в стакан и охлаждали при температуре 5°C в течение 2 ч. Выпавший нафталин отфильтровывали на воронке Бюхнера в вакууме, отжимая осадок стеклянной пробкой. Фильтрат собирали для анализа. Очистку сырого нафталина проводили перекристаллизацией из этилового спирта (ректификованный технический марки «Экстра М», ОАО «Бобруйский завод биотехнологий»).

О чистоте нафталина судили по температуре его плавления, которую определяли капиллярным методом* на приборе BUCHI B-540 Melting Point, откалиброванном по нафталину квалификации ч.д.а. (частное торговое унитарное предприятие «ЭКА-спец»), дополнительно перегнанному с водяным паром и перекристаллизованному из этилового спирта. За температуру плавления принимали температуру, при которой последняя твердая частичка уплотненного столбика вещества в капилляре переходила в жидкую фазу. Определение температуры кристаллизации** было затруднительно в масштабах лабораторного эксперимента из-за требуемой по методике большой навески образца. Газохроматографический метод был недостаточно чувствителен в определении микропримесей из-за перекрывания их хроматографических пиков хроматографическим пиком нафталина.

Дополнительно определяли окраску нафталина по иодной шкале.*** Готовили раствор нафталина в бензоле (х.ч., АО «База № 1 Химреактивов») концентрацией 0.05 г·мл⁻¹. Аликвоту раствора обрабатывали равным объемом концентрированной серной кислоты (ч.д.а., частное торговое унитарное предприятие «ЭКА-спец») и измеряли оптическую плотность кислотного слоя при $\lambda = 440$ нм на спектрометре для ультрафиолетовой и видимой областей спектра СФ-2000 (ООО «ОКБ Спектр»). Измеренную оптическую плотность сопоставляли с оптическими плотностями растворов сравнения, градуированных в единицах иодной шкалы.

* ГОСТ 18995.4–73. Продукты химические органические. Методы определения интервала температуры плавления.

** П. 6.2 ГОСТ 16106–2019. Нафталин коксохимический. Технические условия.

*** П. 5.9 ГОСТ 16106–82. Нафталин коксохимический. Технические условия.

Обсуждение результатов

После термообработки тяжелой смолы пиролиза выход дистиллятных фракций из нее уменьшался на 17.8–21.5 мас% за счет увеличения выхода остатка перегонки (табл. 1). При этом в суммарном дистилляте возрастала на 12.4–12.8 мас% доля нафталиновой и на 0.7–1.5 мас% — метилнафталиновой фракций при соответственном уменьшении количества преднафталиновой фракции и кубового остатка вторичной перегонки дистиллята. Одновременно увеличивалась концентрация нафталина в более легких фракциях и снижалась — в более тяжелых, что объясняется совокупным действием нескольких взаимосвязанных факторов: термополимеризацией летучих непредельных соединений с переходом их в нелетучие высокомолекулярные продукты, увеличенным парциальным давлением паров нафталина в начале перегонки и повышением четкости разделения в результате упрощения состава смеси.

Важно отметить, что суммарное количество нафталина, перешедшего в дистиллят при перегонке тяжелой смолы пиролиза до и после термообработки (табл. 1), оказалось примерно одинаковым. Однако, если проанализировать распределение нафталина по фракциям вторичной перегонки, можно видеть, что термообработка тяжелой смолы пиролиза способствовала концентрированию нафталина в целевой фракции 200–230°C: в эту фракцию переходило на 11.0–11.6 мас% больше нафталина от общего его количества по сравнению с исходным распределением. В результате, несмотря на уменьшение фактического отбора нафталиновой фракции из тяжелой смолы пиролиза после термообработки, максимально возможный выход нафталина при его полном извлечении из этой фракции вырос на 1.2–1.9 мас%. При перегонке реакционных смесей во фракцию 245–340°C попадало только 0.1–0.3 мас% от всего нафталина, т. е. по меньшей мере в 6 раз меньше, чем при перегонке исходной смолы пиролиза. Поэтому, если нет необходимости получения кондиционной нефтеполимерной смолы, с целью снижения энергозатрат можно рекомендовать для выделения нафталина отгонять от термически обработанной тяжелой смолы пиролиза фракцию, выкипающую до 245°C.

Следует отметить, что ужесточение условий термообработки (при переходе от опыта РС1 к опыту РС2 и далее — к РС3 увеличивались температура и продолжительность процесса) незначительно влияло на выход нафталиновой фракции и содержание нафталина в ней. Выход сырого нафталина (табл. 2), полученного фильтрованием узких нафталиновых фрак-

Таблица 1

Материальные балансы перегонки тяжелой смолы пиролиза до и после термообработки и содержание нафталина в дистиллятных фракциях

Показатель	Значение, мас%, для фракции, выделенной из тяжелой смолы пиролиза			
	до термической обработки	после термической обработки		
		250°C, 6 ч (PC1)	260°C, 7 ч (PC2)	270°C, 8 ч (PC3)
Выход продуктов перегонки, мас%:				
дистиллята	54.6	36.8	33.1	34.8
остатка перегонки	43.5	60.9	64.7	63.6
потери	1.9	2.3	2.2	1.6
Выход узких фракций при вторичной перегонке суммарных дистиллятов, мас%:				
<200°C	13.0	8.8	9.5	10.3
200–230°C	43.0	55.4	55.6	55.8
230–245°C	9.2	10.7	9.9	9.9
245–340°C	33.2	19.9	21.8	22.1
потери	1.6	5.2	3.2	1.9
Выход узких фракций в расчете на тяжелую смолу пиролиза, мас%:				
<200°C	7.1	3.2	3.1	3.6
200–230°C	23.5	20.4	18.4	19.4
230–245°C	5.0	3.9	3.3	3.4
245–340°C	18.1	7.3	7.2	7.7
Массовая доля нафталина во фракции, %:				
<200°C	13.1	16.9	16.8	16.5
200–230°C	35.5	49.9	51.4	50.0
230–245°C	27.6	20.8	21.1	21.5
245–340°C	1.1	0.1	0.3	0.4
Распределение нафталина по фракциям, мас%:				
<200°C	8.5	4.7	4.9	5.3
200–230°C	76.8	88.1	88.4	87.8
230–245°C	12.8	7.1	6.5	6.6
245–340°C	1.9	0.1	0.2	0.3
Максимально возможный выход нафталина в расчете на тяжелую смолу пиролиза при условии его полного выделения из суммарного дистиллята, мас%	10.9	11.5	10.7	11.1
Максимально возможный выход в расчете на тяжелую смолу пиролиза при условии его полного выделения из нафталиновой фракции, мас%	8.3	10.2	9.5	9.7

ций реакционных смесей, оказался на 2.8–3.1 мас% больше, чем при фильтровании аналогичной фракции исходной смолы пиролиза (табл. 2). При этом потери нафталина, обусловленные его растворением в фильтрате, в результате термообработки тяжелой пиролизной смолы снизились на 21.0–23.1 мас%. Наблюдаемый эффект объясняется тем, что нафталин в большей степени концентрируется во фракции

200–230°C, а также в результате термополимеризации уменьшается количество жидких компонентов этой фракции, способных растворять нафталин.

Температура плавления нафталина, выделенного из реакционных смесей, была на 4.4–5.0°C выше температуры плавления нафталина, полученного из тяжелой смолы пиролиза (табл. 2). Согласно [17], изменение температуры кристаллизации пресованного

Таблица 2

Фактический выход и качество нафталина, выделенного из нафталиновых фракций и из суммарных дистиллятов

Показатель	Образец, полученный			
	до термической обработки	после термической обработки		
		250°C, 6 ч (PC1)	260°C, 7 ч (PC2)	270°C, 8 ч (PC3)
Нафталин, выделенный из нафталиновых фракций				
Выход сырого нафталина в расчете на тяжелую смолу пиролиза, мас%	4.2	7.3	7.0	7.1
Температура плавления сырого нафталина, °C	69.3	73.7	74.3	73.7
Потери нафталина с фильтратом, мас%	49.4	28.4	26.3	26.8
Выход перекристаллизованного нафталина в расчете на тяжелую смолу пиролиза, мас%	2.7	5.4	5.3	5.4
Температура плавления перекристаллизованного нафталина, °C	77.9	78.3	78.6	78.5
Цвет перекристаллизованного нафталина по иодной шкале, мг I ₂ /100 мл	21.9	3.7	3.8	2.8
Нафталин, выделенный из суммарных дистиллятов				
Выход сырого нафталина в расчете на тяжелую смолу пиролиза, мас%	—	4.9	5.6	5.6
Температура плавления сырого нафталина, °C	—	75.8	77.2	74.5
Потери нафталина с фильтратом, мас%	—	57.4	47.7	49.5
Содержание нафталина в фильтрате, * мас%	—	20.4	20.6	20.8
Выход перекристаллизованного нафталина в расчете на тяжелую смолу пиролиза, мас%.	—	3.9	4.7	4.0
Температура плавления перекристаллизованного нафталина, °C	—	78.9	79.0	78.8
Цвет перекристаллизованного нафталина по иодной шкале, мг I ₂ /100 мл	—	11.4	8.1	12.2

* Содержание нафталина в суммарном дистилляте тяжелой смолы пиролиза — 20.0 мас%.

нафталина на 0.1°C соответствует изменению содержания основного вещества в нем на 0.14–0.20 мас%. Следовательно, концентрация нафталина в осадке, отфильтрованном от термически обработанной нафталиновой фракции, как минимум на 6 мас% выше, чем в продукте, полученном без термообработки.

При увеличении температуры и продолжительности термического воздействия на пиролизную смолу выход сырого нафталина изменяется незначительно (табл. 2), однако его температура плавления оказалась наибольшей при выделении из тяжелой смолы пиролиза после термической обработки при 260°C, 7 ч, в условиях, оптимальных для синтеза нефтеполимерной смолы [13]. Можно заключить, что максимальный выход нефтеполимерной смолы и максимальная чистота попутно выделяемого нафталина достигаются при одних и тех же параметрах термической обработки тяжелой пиролизной смолы. Важно также,

что чем выше температура плавления сырого нафталина, тем ниже издержки на последующей стадии его очистки, например, методом перекристаллизации. Так, выход перекристаллизованного нафталина из смесей PC1, PC2, PC3 был на 2.6–2.7 мас% (96.3–100.0 отн%) больше, чем из тяжелой смолы пиролиза (табл. 2). При этом температура плавления перекристаллизованного нафталина, полученного из реакционных смесей, была выше, а показатель окраски по иодной шкале значительно ниже.

Следует отметить, что получение нафталиновой фракции путем двукратной перегонки пиролизной смолы является энергозатратным, но позволяет сконцентрировать нафталин перед его фильтрованием. Это было необходимо, в частности, при извлечении нафталина из тяжелой смолы пиролиза, так как он не кристаллизовался из широкой фракции, отбираемой при первичной дистилляции. В то же время

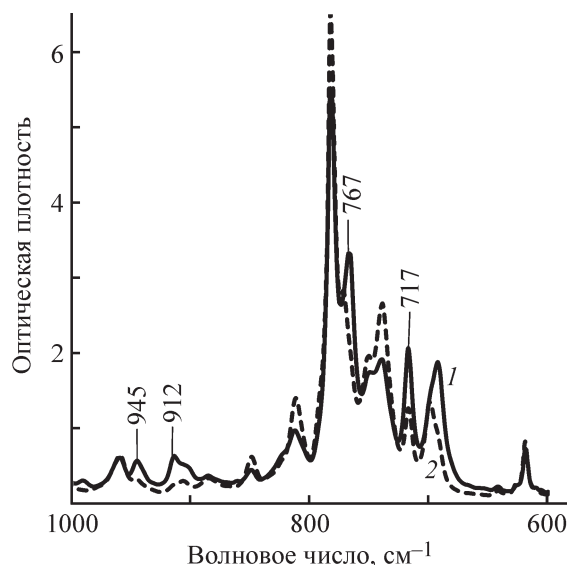
нафталин выпадал в осадок из суммарных дистиллятов термообработанных реакционных смесей и мог быть отфильтрован от них без вторичной перегонки. Концентрация нафталина в дистилляте тяжелой пиролизной смолы (табл. 2) оказывается ниже, чем в маточных растворах дистиллятов реакционных смесей, т. е. ниже предела растворимости, при котором начинается кристаллизация.

Выход нафталина при фильтровании суммарных дистиллятов был на 1.4–2.4 мас% (24.3–32.9 отн%) меньше, чем при выделении его из нафталиновых фракций (табл. 2), из-за увеличенных потерь с фильтратом. Однако температура плавления сырого нафталина, выделенного из суммарных дистиллятов, оказывается выше, что приводит к снижению потерь нафталина при перекристаллизации и увеличению температуры плавления перекристаллизованного нафталина. Объяснить обнаруженную закономерность можно различным дисперсным состоянием фракций, содержащих кристаллическую фазу. Так, при кристаллизации нафталина из суммарного дистиллята образовывалась свободнодисперсная система типа «золь», и фильтрат относительно легко отделялся от кристаллов во время фильтр-прессования. В случае же осаждения из нафталиновой фракции с большей объемной долей нафталина формировалась связнодисперсная система кристаллов типа «гель», которая удерживала дисперсионную среду и затрудняла ее удаление при фильтровании.

Следует, однако, отметить, что показатель окраски по иодной шкале существенно выше в случае выделения нафталина из суммарного дистиллята, по-видимому, из-за захвата кристаллической фазой окисляемых примесей из тяжелых фракций.

Очевидно, увеличение выхода и повышение качества нафталина в результате термообработки тяжелой смолы пиролиза связано с изменением ее химического состава. По ИК-спектрам (см. рисунок) были определены интенсивности полос поглощения (табл. 3), обусловленных колебаниями связей $C_{sp^2}-H$: 912 (δCH концевой винильной группы), 945 (δCH *транс*-этиленовой группы в сопряженных полиенах), 767 (δCH в циклах), 717 cm^{-1} (δCH *цис*-этиленовой группы).*

Судя по изменению интенсивности спектральных полос, в результате термообработки снижается количество всех видов двойных связей в алифатических и алициклических структурах. Очевидно, летучие низкомолекулярные непредельные соединения по-



Фрагменты ИК-спектров нафталиновых фракций тяжелой смолы пиролиза до (1) и после термической обработки при $260^{\circ}C$, 7 ч (2).

лимеризуются и переходят в более высокомолекулярные продукты (нефтеполимерная смола), что приводит к увеличению выхода и температуры плавления нафталина, выделяемого из нафталиновой фракции (табл. 2). Рост температуры и продолжительности термообработки тяжелой смолы пиролиза способствует снижению содержания непредельных соединений в нафталине, что приводит к уменьшению показателя его окраски по иодной шкале.

Согласно данным хроматомасс-спектрометрии (табл. 4), в результате термической обработки тяжелой смолы пиролиза в нафталиновой фракции значительно возрастает содержание нафталина наряду со снижением концентрации метилнафталинов, по-видимому, благодаря повышению четкости фракционирования. Одновременно значительно увеличивается концентрация алкилбензолов, возрастает содержание индана и его метильных производных на фоне уменьшения концентрации моноциклических и бициклических алкенов и диенов, индана и его производных, незамещенных и замещенных дигидронафталинов, алкилбензолов и алкилнафталинов, которые, очевидно, переходят в высокомолекулярную фракцию в результате полимеризации. При этом циклические алкены и диены расходуются практически полностью.

Интересно отметить появление в нафталиновой фракции термически обработанной реакционной смеси тетралина и алкилтетралинов при одновременном снижении концентрации дигидронафталинов и алкилдигидронафталинов. По-видимому, при нагреве

* Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. М.: Мир, 1965. С. 28–30.

Таблица 3
Интенсивности спектральных полос нафталиновых фракций тяжелой смолы пиролиза

Положение максимумов полос поглощения, см ⁻¹	Оптическая плотность			
	до термической обработки	после термической обработки		
		250°C, 6 ч (PC1)	260°C, 7 ч (PC2)	270°C, 8 ч (PC3)
945	0.57	0.40	0.33	0.29
912	0.63	0.33	0.25	0.21
767	3.35	2.84	2.85	2.77
717	2.06	1.57	1.27	1.06

Таблица 4
Групповой углеводородный состав нафталиновых фракций по результатам хроматомасс-спектрометрического анализа

Группа углеводородов	Относительная площадь, %,* хроматографических пиков нафталиновой фракции, выделенной из тяжелой смолы пиролиза	
	до термической обработки	после термической обработки при 260°C, 7 ч
Алкилбензолы	4.7	10.3
Алкенилбензолы	15.9	8.2
(Би)циклоалк(ди)ены	3.3	0.1
Индан	1.7	2.7
Инден	5.3	1.5
Алкилинданы	4.1	5.5
Алкилиндены	14.8	8.9
Тетралин, алкилтетралины	0.0	4.7
Дигидронафталины	6.9	2.5
Нафталин	5.6	16.8
Алкилдигидронафталины	5.3	3.4
Алкилнафталины	22.3	15.8
Бифенил	3.1	2.6
Алкенилнафталины	0.2	0.0
Алкилбифенилы	0.1	1.3
Аценафтен	0.7	0.4
Флуорен	0.4	0.1
Фенантрен, антрацен	0.1	0.0
Всего	94.5	84.6

* Относительные площади рассчитаны методом внутренней нормализации.

тяжелой смолы пиролиза происходит диспропорционирование дигидронафталинов с образованием более стабильных нафталиновых и тетрагидронафталиновых структур.

Следует отметить также снижение содержания в нафталиновой фракции примесей три- и тетрациклических аренов: флуорена, фенантрена, антрацена.

По-видимому, при термообработке тяжелой смолы пиролиза полициклические ароматические углеводороды вступают в реакции конденсации и переходят во фракцию тяжелокипящих смолистых продуктов. Уменьшение концентрации канцерогенных полициклических ароматических углеводородов в пиролизных дистиллятах, очевидно, будет способствовать

повышению их санитарной и экологической безопасности при дальнейшем использовании.

На качество нафталина оказывают большое влияние также примеси сернистых соединений, поэтому было изучено влияние термической обработки на их содержание в пиролизной смоле и отдельных ее фракциях. Содержание общей серы в исходной тяжелой смоле пиролиза составило 0.037 мас%, в реакционной смеси РС-2 — 0.038 мас%, в узкой нафталиновой фракции до и после термообработки — 0.016 и 0.017 мас% соответственно. Таким образом, концентрация соединений серы в тяжелой пиролизной смоле и ее фракциях в результате термообработки практически не изменяется.

Выводы

При определенных условиях термической обработки и перегонки тяжелой смолы пиролиза из нее можно получать с высоким выходом нефтеполимерные смолы с заданным комплексом свойств для применения в качестве функциональных добавок к полимерным композиционным материалам и попутно выделять нафталин товарной чистоты без дорогостоящей дополнительной очистки. При этом термическая обработка тяжелой смолы пиролиза не только улучшает качество нафталина: повышает температуру плавления, снижает показатель окраски по иодной шкале, но и приводит к увеличению степени его извлечения при кристаллизации из дистиллятных фракций за счет уменьшения потерь с фильтратом.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. Т. Н. Генаровой (Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси) за проведение измерений методом хроматомасс-спектрометрии.

Финансирование работы

Работа выполнялась в рамках задания 4.3 «Разработка технологии комплексной каталитической переработки лесо- и нефтехимического сырья» подпрограммы «Создание новых наукоемких отечественных материалов различного функционального назначения на основе лесохимического и растительного сырья» ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» Республики Беларусь на 2021–2025 годы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

К. И. Трусов — сбор литературных данных, анализ сырья, термическая обработка тяжелой смолы пиролиза, выделение и анализ продуктов; Е. М. Осипёнок — атмосферно-вакуумная разгонка тяжелой смолы пиролиза до и после термообработки, анализ выделенных продуктов; А. И. Юсевич — постановка задач исследования и разработка плана эксперимента, анализ образцов методом инфракрасной спектроскопии.

Информация об авторах

Трусов Кирилл Игоревич, ассистент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии УО «Белорусский государственный технологический университет»
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8320-6570>

Осипёнок Екатерина Михайловна, ассистент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии УО «Белорусский государственный технологический университет»
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7418-3538>

Юсевич Андрей Иосифович, к.х.н., заведующий кафедрой нефтегазопереработки и нефтехимии УО «Белорусский государственный технологический университет»
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5592-4882>

Список литературы

- [1] Беренц А. Д., Воль-Эпштейн А. Б., Мухина Т. Н., Аврех Г. Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985. С. 28–32.
- [2] Мухина Т. Н., Барабанов Н. Л., Бабаиш С. Г., Меньшиков В. А., Аврех Г. Л. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. С. 63–66.
- [3] Беднов В. М., Воль-Эпштейн А. Б., Кричко А. А., Кечко М. С., Якубовский С. Ф. Получение стандартного нафталина из тяжелых жидких продуктов пиролиза бензиновых фракций без применения концентрированной серной кислоты // Химия и хим. технология. 1975. № 9. С. 98–100.
- [4] Пат. РФ 02136648 (опубл. 1999). Способ получения нафталина.
- [5] Павлович О. Н., Пачин И. М. Усовершенствование технологии получения дистиллированного нафталина // Кокс и химия. 2011. № 1. С. 26–29 [Pavlovich O. N., Pachin I. M. Improving distilled-

- naphthalene production // *Coke Chem.* 2011. V. 54. N 1. P. 23–25.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X11010042>].
- [6] Лехова Г. Б., Белоусова О. А., Чепелевич А. И. Исследование процесса ректификации дистиллята стирольно-инденовой смолы // *Хим. пром-сть.* 1992. № 1. С. 9–10.
- [7] Лейбович Р. Е., Яковлева Е. И., Филатов А. Б. Технология коксохимического производства. М.: *Металлургия*, 1982. С. 348–353.
- [8] Булавка Ю. А., Якубовский С. Ф., Хохотов С. С., Ляхович В. А. Инновационный подход к переработке тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья // Сб. тр. XII Всерос. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». М.: Изд. центр РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, 2018. С. 23–26.
- [9] Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводородов. М.: *Химия*, 1980. С. 281–294.
- [10] Гамбург Е. А., Беренц А. Д., Мухина Т. Н., Беляева З. Г., Винюкова Н. И., Воль-Эпштейн А. Б. Получение нафталина из жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья // *Химия и технология органических продуктов.* 1981. № 9. С. 12–14.
- [11] Пат. РФ 2282609 (опубл. 2006). Способ получения нафталина.
- [12] Пат. РФ 2557000 (опубл. 2015). Способ получения нафталина.
- [13] Юсевич А. И., Трусов К. И., Осипенок Е. М., Куземкин Д. В. Оптимизация условий термической полимеризации тяжелой пиролизной смолы с целью получения нефтеполимерных смол — мягчителей резиновых смесей // *Тр. БГТУ. Сер. 2. Хим. технологии, биотехнологии, геоэкология.* 2020. № 2. С. 56–61.
- [14] Перфильева С. А., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Прокопчук Н. Р., Юсевич А. И., Колтакова М. В., Русанова С. Н., Стоянов О. В. Конфекционная клейкость наполненных резиновых смесей с нефтеполимерными смолами // *Клеи. Герметики. Технологии.* 2020. № 3. С. 21–26.
- [15] Петрухина Н. Н., Захарян Е. М., Корчагина С. А., Нагиева М. В., Максимов А. Л. Гидрирование нефтеполимерных смол на сульфидных нанесенных наноразмерных катализаторах // *Наногетерогенный катализ.* 2017. Т. 2. № 2. С. 127–135.
<https://doi.org/10.1134/10.1134/S2414215817020083> [Petrukhina N. N., Zakharyan E. M., Korchagina S. A., Maksimov A. L., Nagieva M. V. Hydrogenation of polymeric petroleum resins in the presence of unsupported sulfide nanocatalysts // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 14. P. 1295–1303.
<https://doi.org/10.1134/S0965544117140080>].
- [16] Петрухина Н. Н., Захарян Е. М., Корчагина С. А., Нагиева М. В., Максимов А. Л. Гидрирование нефтеполимерных смол на сульфидных нанесенных катализаторах // *Нефтехимия.* 2018. Т. 58. № 1. С. 52–59.
<https://doi.org/10.7868/S0028242118010070> [Petrukhina N. N., Zakharyan E. M., Korchagina S. A., Maksimov A. L., Nagieva M. V. Hydrogenation of petroleum resins in the presence of supported sulfide catalysts // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 1. P. 48–55.
<https://doi.org/10.1134/S0965544118010127>].
- [17] Глузман Л. Д., Эдельман И. И. Лабораторный контроль коксохимического производства // М.: *Металлургия*, 1968. С. 466–467.

ВЫСОКОКИПЯЩИЕ ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ СИНТЕЗА ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНА И ИХ ПЕРЕРАБОТКА В СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

© Д. В. Марочкин, О. Г. Карчевская, Т. Е. Крон, Ф. В. Рыжков,
Г. А. Корнеева, Ю. Г. Носков

ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН-ЦИР»),
119333, г. Москва, Ленинский пр., д. 55/1, стр. 2
E-mail: MarochkinDV@rdc.rosneft.ru

Поступила в Редакцию 8 апреля 2022 г.
После доработки 14 июля 2022 г.
Принята к публикации 25 июля 2022 г.

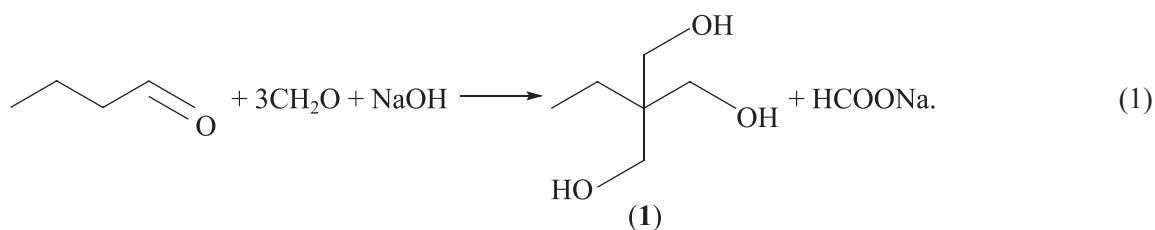
По данным ЯМР ^1H спектроскопии основными составляющими кубового остатка после вакуумной перегонки триметиллолпропана-сырца, полученного в технологическом процессе конденсации *n*-бутирала с формальдегидом по реакции Канницаро–Тищенко, являются триметиллолпропан, ди(триметиллолпропан), линейные формали и структуры, включающие фрагмент циклического формала. Содержание остальных примесей носит минорный характер. Тяжелый кубовый остаток может быть превращен с высоким выходом в смесь полных сложных эфиров триметиллолпропана и ди(триметиллолпропана) этерификацией с *n*-пентановой кислотой. Такие эфиры характеризуются низкой температурой застывания, обладают высокой химической стойкостью, термостабильностью и хорошими вязкостно-температурными свойствами, а также достаточной совместимостью с различными пластическими материалами, в связи с чем могут найти применение в качестве смазывающих материалов, пластификаторов полимеров и других продуктов.

Ключевые слова: триметиллолпропан; ди(триметиллолпропан); полиолы; сложные эфиры *n*-пентановой кислоты и полиолов

DOI: 10.31857/S0044461822050127, EDN: DJLXHN

Триметиллолпропан (1) является сырьем для производства сложноэфирных смазочных материалов, алкидных и эпоксидных смол, эмалей, полиэфиров и пенополиуретанов, пластификаторов полимеров, а также клеев для металлов и других продуктов. Наиболее распространенным способом синтеза три-

метиллолпропана [1, 2] является конденсация *n*-бутирала с формальдегидом по перекрестной реакции Канницаро–Тищенко в присутствии гидроксида щелочного металла, например NaOH, с образованием в качестве сопряженного продукта соответствующего формиата:



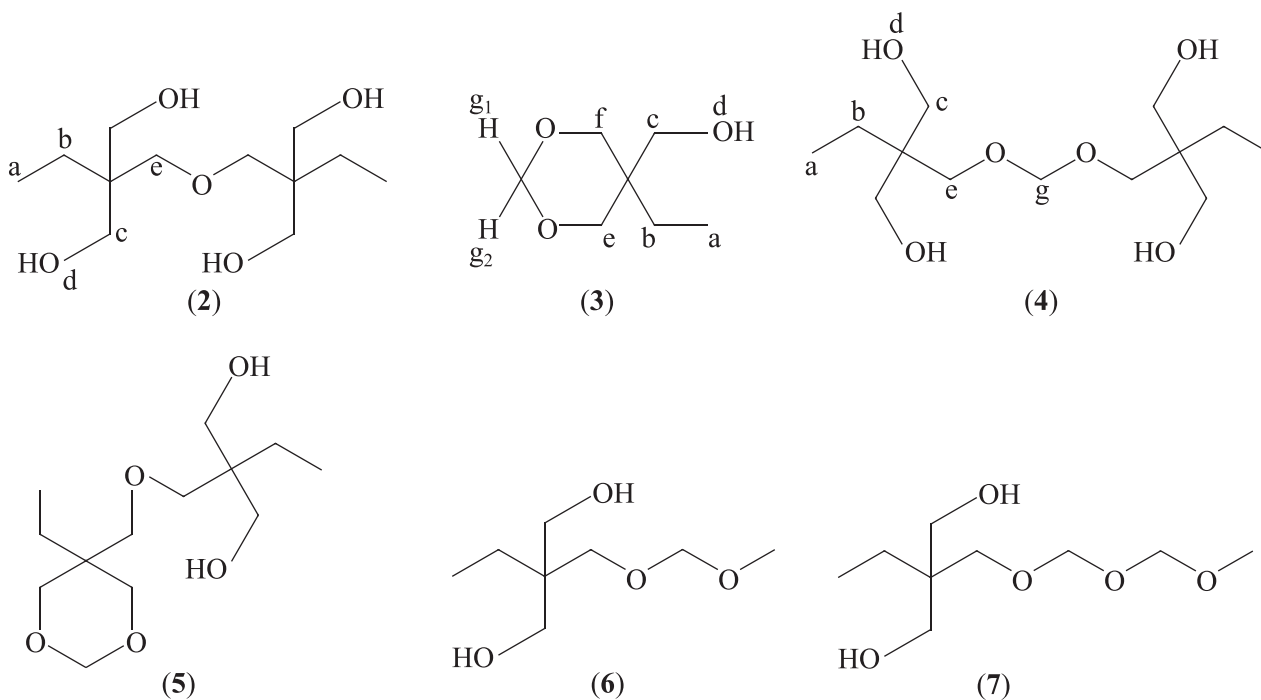
В ходе синтеза триметиллолпропана наряду с целевым продуктом образуется до 10–13% (в расчете на исходный *n*-бутираль) высококипящих побочных продуктов, которые составляют основу кубового остатка

вакуумной перегонки триметиллолпропана-сырца. Их появление обусловлено взаимодействием в различных комбинациях целевого триметиллолпропана с формальдегидом, промежуточными веществами,

легкокипящими побочными продуктами и присутствующими в реакционной среде следами метанола (образуется в результате диспропорционирования формальдегида).

Опубликован ряд патентов по переработке побочных продуктов синтеза триметилпропана с целью их превращения в триметилпропан или выделения ценного полиола ди(триметилпропана) (2). Например, предложена обработка кубовых остатков перегонки триметилпропана гидрированием в присутствии рутениевого катализатора при температурах 200–280°C [3, 4] и окислением с последующим гидролизом [5]. Такие процедуры позволяют несколько

повысить суммарный выход триметилпропана и частично выделить побочный ди(триметилпропан). К аналогичному результату приводит трансалкоголиз моноциклического формаля триметилпропана (3) и линейного бисформаля триметилпропана (4), обнаруженных среди высококипящих побочных продуктов синтеза триметилпропана, с избытком одноатомного или двухатомного спирта при повышенной температуре в присутствии кислотного катализатора. Наряду с триметилпропаном в этом случае образуются и дополнительные продукты — ацетали формальдегида [6].



(2) — ди(триметилпропан), (3) — моноциклический формаль триметилпропана, (4) — линейный бисформаль триметилпропана, (5) — моноциклический формаль ди(триметилпропана), (6) — монометилформаль триметилпропана, (7) — метилполиформаль триметилпропана.

Ранее нами показано [7], что этерификацию тяжелых побочных продуктов синтеза триметилпропана можно проводить органическими кислотами без какой-либо предварительной обработки с практически количественным выходом. При этом образующиеся сложные эфиры триметилпропана и ди(триметилпропана) с соответствующими карбоновыми кислотами характеризуются низкими температурами застывания, обладают высокой химической стойкостью, термостабильностью и хорошими вязкостно-температурными свойствами, а также совместимостью с различными пластическими материалами, в связи с чем они могут находить применение в качестве смазывающих материалов, пластификаторов полимеров и др.

Цель работы — изучение природы основных высококипящих компонентов кубового остатка после вакуумной перегонки триметилпропана-сырца и выделения основной части ди(триметилпропана) кристаллизацией и переработка указанных высококипящих компонентов в сложные эфиры триметилпропана и ди(триметилпропана) — ценное сырье для производства синтетических смазочных материалов и пластификаторов с привлекательными эксплуатационными свойствами. В качестве карбоновой кислоты использовали *n*-пентановую кислоту, сложные эфиры которой с полиолами входят в состав коммерческих масел [8].

Экспериментальная часть

Метил-*трет*-бутиловый эфир (х.ч., АО «ЛенРеактив»), параформальдегид (96%, Acros Organics, кат. номер 416780010), *пара*-толуолсульфо-кислоту моногидрат ($\geq 98.5\%$, Sigma-Aldrich, кат. номер 402885) и *n*-пентановую кислоту (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 800821) использовали без дополнительной очистки. Катионообменную смолу Amberlyst 15 (dry) (Merck, кат. номер 06423), содержание сульфогрупп >4.7 экв·кг⁻¹ использовали в H-форме. Для получения дистиллированной воды использовали дистиллятор Autostill 4000X (Jencons). Анализ и идентификацию компонентов кубового остатка проводили методами газожидкостной хроматографии и ЯМР ¹H спектроскопии. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE 300. Рабочая частота для ядер ¹H — 300.17 МГц, растворитель — CD₃CN. Расчет спектра ЯМР ¹H линейного бисформала триметилпропана (**4**) выполняли в программном комплексе ACD/Labs. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Thermo Scientific Nicolet iS50, снабженном приставкой НПВО с алмазным элементом, в диапазоне частот 4000–500 см⁻¹. Температуру застывания синтезированных соединений определяли по ГОСТ 20287 (метод Б),* плотность при 20°C — по ASTM D4052,** кинематическую вязкость при -40, 40 и 100°C — по ASTM D445.***

Хроматографический анализ триметилпропана, высококипящих побочных продуктов процесса получения триметилпропана, а также сложных эфиров триметилпропана и ди(триметилпропана) проводили на хроматографе Thermo Finnigan Trace GC с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Zebron ZB-5HT Inferno (30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм). Режим работы испарителя: температура 350°C, давление газа-носителя (гелий) на входе в колонку 130 кПа, поток деления 75 мл·мин⁻¹. Режим работы детектора: температура 350°C, расход воздуха 350 мл·мин⁻¹, водорода — 40 мл·мин⁻¹, гелия — 30 мл·мин⁻¹. Программирование температуры колонки: начальная температура 80°C (3 мин) — нагрев до 340°C со скоростью 6 град·мин⁻¹, постоянная темпе-

ратура 340°C (40 мин). Идентификацию соединений проводили путем сравнения с хроматограммами индивидуальных веществ. Состав смесей определяли методом внутренней нормализации.

Синтез триметилпропана, выделение ди(триметилпропана) и кубового остатка. Синтез триметилпропана проводили аналогично [2]. В реактор с термостатируемой рубашкой, снабженный обратным холодильником и механической мешалкой, загружали 62.5 г параформальдегида, 0.09 г NaOH и 420 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивали при температуре 60°C в течение 1 ч до образования однородного прозрачного раствора. Полученный раствор охлаждали до 45°C, после чего при интенсивном перемешивании в реактор одновременно дозировали 46.9 г *n*-бутирала и 71.5 г 40 мас% водного раствора NaOH. Дозирование реагентов вели с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 45°C, а значение pH находилось в интервале 9–10.5. После добавления всего количества *n*-бутирала и раствора щелочи массу в реакторе нагревали до 50°C и перемешивали в течение 1 ч. Далее массу охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали муравьиной кислотой до значения pH 5.5, затем при атмосферном давлении отгоняли 415 г дистиллята формальдегид-вода. Остаток — концентрированный водный раствор продуктов синтеза — загружали в вертикальный трубчатый экстрактор и экстрагировали органические продукты метил-*трет*-бутиловым эфиром при 90°C под давлением 2.7 МПа. После дросселирования выходного потока экстракта до атмосферного давления метил-*трет*-бутиловый эфир отгоняли и возвращали циркуляционным насосом в экстрактор. Процесс контролировали методом газожидкостной хроматографии по наличию триметилпропана в потоке экстракта. Упаренный экстракт (триметилпропан-сырец) перегоняли в вакууме, отделяя легкокипящую «предэтриольную» фракцию ($T_{\text{кип}} = 70\text{--}183^\circ\text{C}/19$ мм рт. ст.) и собирая целевую фракцию триметилпропана с $T_{\text{кип}} = 184\text{--}185^\circ\text{C}/19$ мм рт. ст. Выход 75.7 г (86.8% в расчете на *n*-бутираль). $T_{\text{пл}} = 57\text{--}58^\circ\text{C}$ (58°C [9]), содержание основного вещества 99.7 мас% (газожидкостная хроматография). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3210, 2922, 1460, 1377, 1255, 1159, 1060, 1022. Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN, δ , м. д.): 0.81 т ($J = 7.5$ Гц, 3H, CH₃), 1.27 кв ($J = 7.5$ Гц, 2H, CH₂—CH₃), 3.22 с (3H, OH), 3.45 с (6H, CH₂—O).

Неотогнанный высококипящий остаток вакуумной перегонки триметилпропана-сырца последовательно перекристаллизовывали сначала из 40 мл этилацетата, затем из 30 мл ацетона, выпавший белый

* ГОСТ 20287. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания.

** ASTM D4052. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter.

*** ASTM D445. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).

кристаллический осадок отфильтровывали. Получили 7.6 г ди(триметилпропана) с чистотой 98.8 мас%. $T_{пл} = 108-109^{\circ}\text{C}$ ($106-115^{\circ}\text{C}$ [9]). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3254, 2960, 2930, 2875, 1254, 1130, 1024. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN , δ , м. д.): 0.86 т ($J = 7.7$ Гц, 6H, CH_3), 1.32 кв ($J = 7.7$ Гц, 4H, CH_2-CH_3), 2.91 т ($J = 5.5$ Гц, 4H, OH), 3.35 с (4H, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$), 3.47 д ($J = 5.5$ Гц, 8H, CH_2-OH).

Фильтраты (маточные растворы) после выделения ди(триметилпропана) объединяли, упаривали и получили 22.4 г вязкого масла, содержащего высококипящие побочные продукты синтеза триметилпропана. Далее указанное масло обозначено как кубовый остаток. Усредненный состав (мас%): триметилпропан — 43.7, ди(триметилпропан) — 20.4, остальные примеси — 35.9.

Синтез моноциклического формаль триметилпропана (5-этил-5-гидроксиметил-1,3-диоксана). Синтез проводили аналогично [10]. Целевой продукт в виде бесцветной маслянистой жидкости выделяли вакуумной перегонкой, собирая фракцию с $T_{кип} = 95-97^{\circ}\text{C}/3$ мм рт. ст. ($92-94^{\circ}\text{C}/5$ мм рт. ст. [10]). Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN , δ , м. д.): 0.85 т ($J = 7.7$ Гц, 3H, CH_3), 1.33 кв ($J = 7.7$ Гц, 2H, CH_2-CH_3), 2.75 с (1H, OH), 3.49 д ($J = 11.6$ Гц, 2H, CH_2), 3.61 с (2H, CH_2-OH), 3.79 д ($J = 11.6$ Гц, 2H, CH_2), 4.67 д ($2J = 5.9$ Гц, 1H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 4.85 д ($2J = 5.9$ Гц, 1H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$).

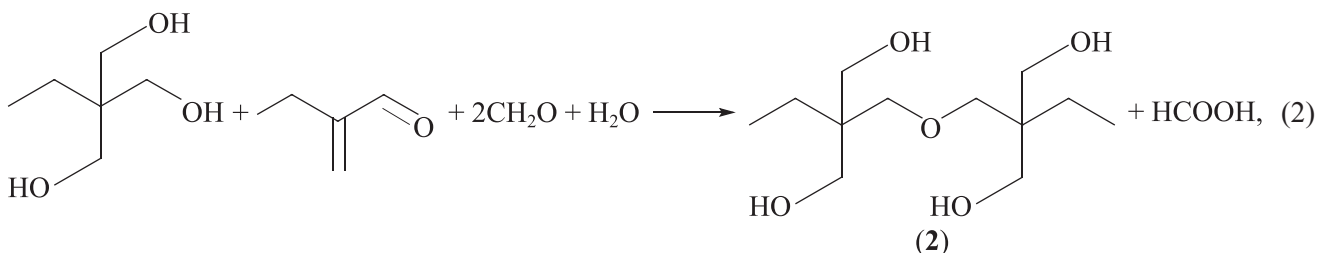
Синтез сложных эфиров из кубового остатка и n-пентановой кислоты. В колбу емкостью 250 мл, снабженную механической мешалкой и насадкой Дина-Старка с обратным холодильником, загружали 22.4 г кубового остатка. Затем прибавляли 59.1 г

n-пентановой кислоты, 110 мл толуола и 3.0 г безводной катионообменной смолы Amberlyst 15. Массу кипятили в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании, отделяя реакционную воду в насадке Дина-Старка. Через 8 ч добавляли 2 г свежего катионита Amberlyst 15 и продолжали кипячение еще 12 ч, что обеспечивает количественное протекание этерификации. После фильтрования реакционную смесь подвергали фракционной вакуумной перегонке; с первой фракцией дистиллята (15.9 г, $T_{кип} = 50-130^{\circ}\text{C}/0.06$ мм рт. ст.) из смеси удаляли остаток непрореагировавшей n-пентановой кислоты, применявшейся в избытке относительно полиолов. Затем собирали фракцию сложных эфиров — смесь трипентаноата триметилпропана (8) и тетрапентаноата ди(триметилпропана) (9) ($T_{кип} = 180-230^{\circ}\text{C}/0.06$ мм рт. ст.). Получили 45.7 г эфиров, физико-химические свойства которых приведены в таблице.

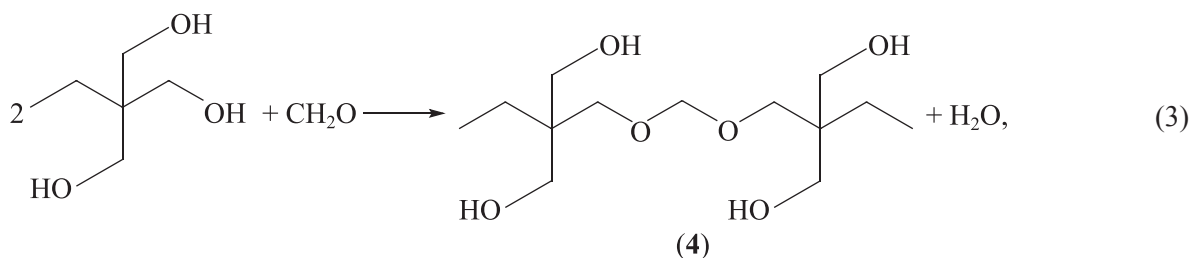
Обсуждение результатов

Согласно литературным данным [11–13] синтез триметилпропана сопровождается рядом реакций с образованием побочных соединений. «Легкие» продукты с температурой кипения ниже, чем у триметилпропана, в том числе моноциклический формаль триметилпропана, составляют основу «предэтриольной» фракции вакуумной перегонки триметилпропана-сырца. Другая часть побочных продуктов представлена высококипящими соединениями (2), (4)–(7), образование которых может быть проиллюстрировано следующими уравнениями реакций:

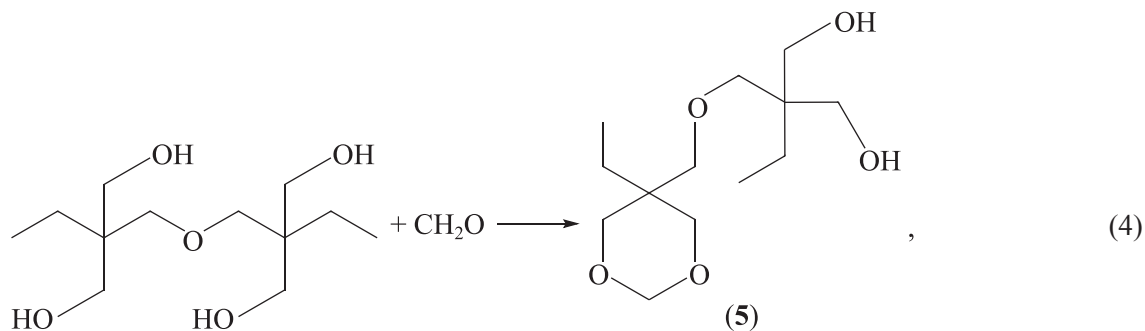
— ди(триметилпропан) [13]



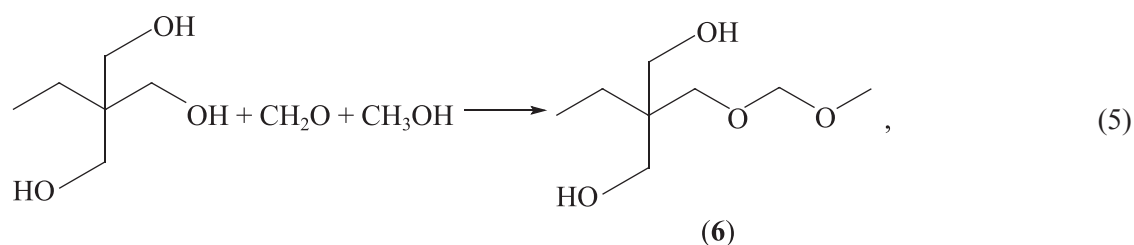
— линейный бисформаль триметилпропана



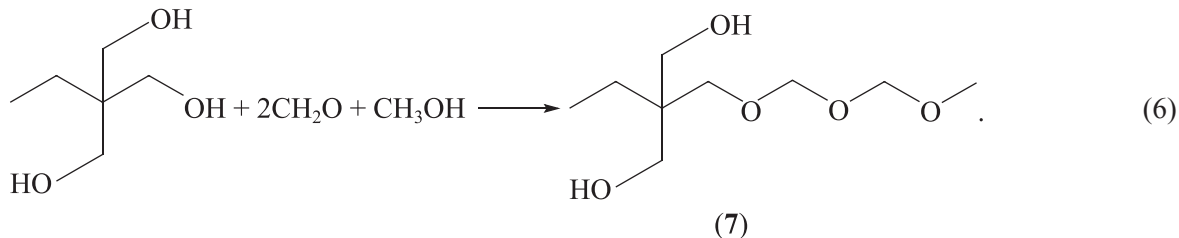
– моноциклический формаль ди(триметиллолпропана)



– монометилформаль триметиллолпропана



– метилполиформаль триметиллолпропана



Физико-химические свойства сложных эфиров — индивидуальных пентаноатов триметиллолпропана, ди(триметиллолпропана) и продукта этерификации кубового остатка, а также коммерческого сложноэфирного масла Synative® ES 2920

Сложный эфир	Вязкость кинематическая, мм ² ·с ⁻¹			Температура кипения, °С/мм рт. ст.	Индекс вязкости	Температура застывания, °С	Плотность при 20°С, г·см ⁻³
	100°С	40°С	-40°С				
Трипентаноат триметиллолпропана**	2.553	9.554	699.4*	167–170/0.03	92	ниже -60	1.0010
Тетрапентаноат ди(триметиллолпропана)**	5.737	32.11	23143	230–235/0.50	121	-56	1.0052
Продукт этерификации кубового остатка	3.269	13.41	2737	189–230/0.06	112	ниже -60	0.9950
Synative® ES 2920	4.0	17.3	—	—	132	-69	0.9510

* Измерено при температуре -35°С.

** Индивидуальные пентаноаты триметиллолпропана и ди(триметиллолпропана) синтезированы известными методами [17].

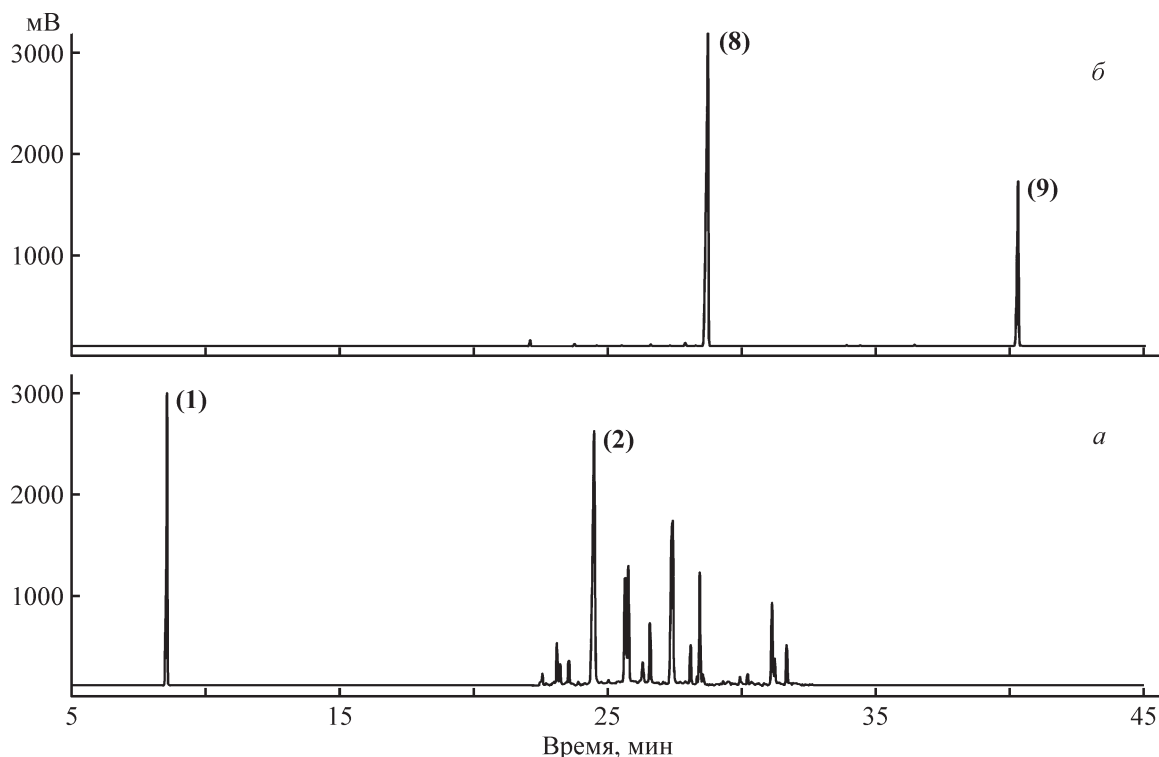


Рис. 1. Хроматограммы кубового остатка (*a*) и фракции сложных эфиров — продуктов этерификации *n*-пентановой кислотой компонентов кубового остатка (*б*).

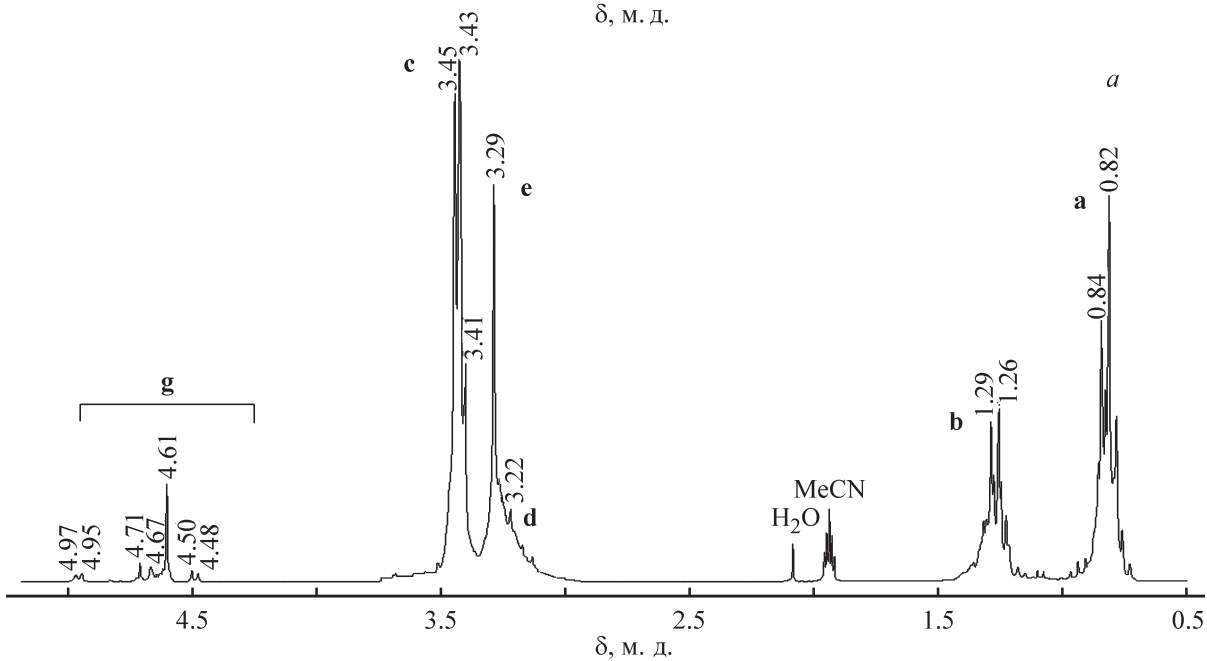
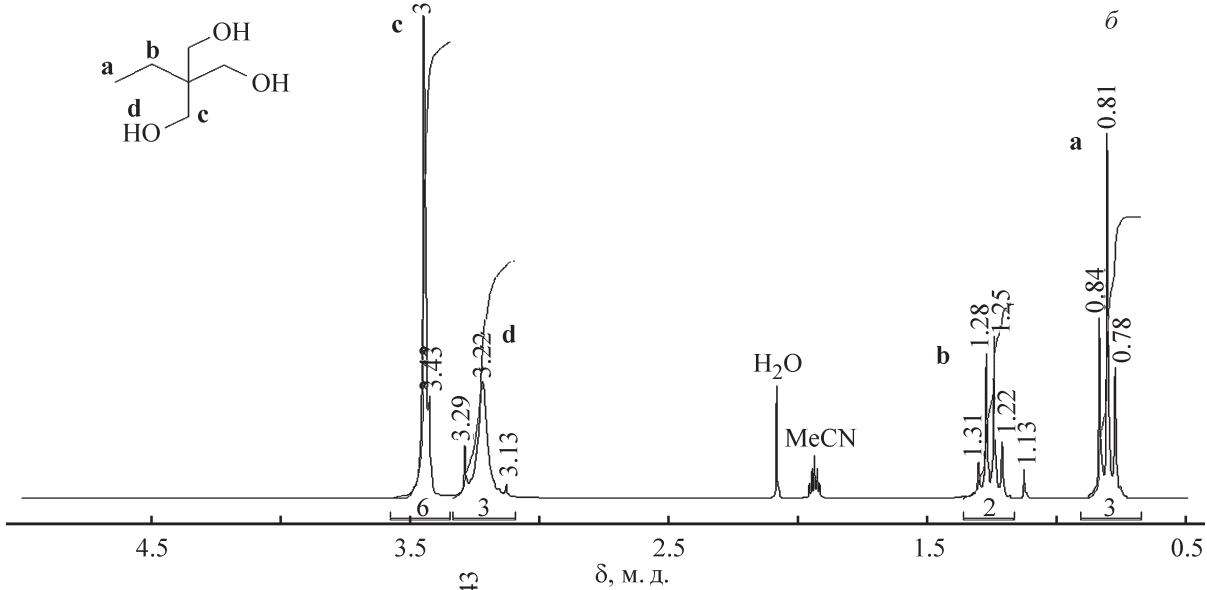
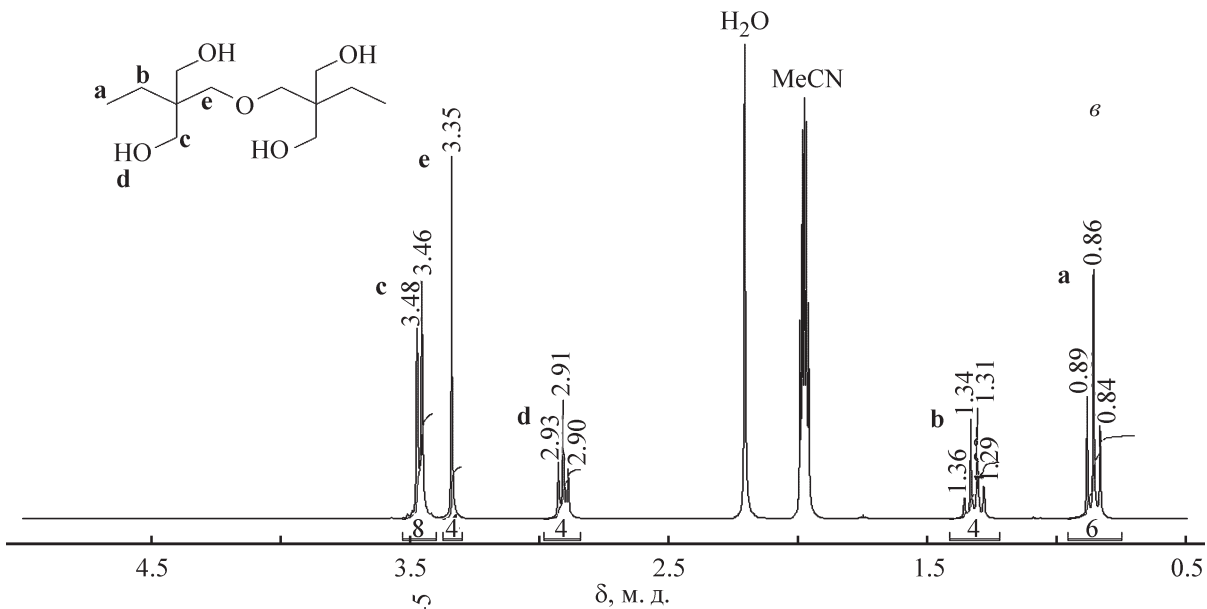
На хроматограмме кубового остатка (рис. 1, *a*) хроматографические пики с временем удерживания меньшим, чем время удерживания триметилпропана, не фиксируются. Температуры кипения побочного продукта монометилформаль триметилпропана и самого триметилпропана практически совпадают [14], поэтому их разделение трудноосуществимо. При этом содержание монометилформаль в образцах выделенного триметилпропана, определенное хроматографическим методом, составляет 0.1–0.4 мас%. Монометилформаль как трудноотделяемая примесь также может быть одним из компонентов кубового остатка (ввиду очень низкой концентрации данная примесь на хроматограмме не фиксируется). Среди более 15 присутствующих на хроматограмме компонентов доминируют триметилпропан и ди(триметилпропан) (проведено сопоставление времени удерживания с эталонными образцами).

Для определения природы компонентов, входящих в состав кубового остатка, был проанализирован его спектр ЯМР ^1H (рис. 2, *a*). Ввиду значительного содержания примесей резонансные сигналы этильной группы (протоны **a** и **b**) проявляются в виде наложенных мультиплетных сигналов близких по природе веществ. В области 3.35–3.45 м. д. протонов с

метилольных фрагментов наблюдается наложение нескольких сигналов, принадлежащих, вероятно, триметилпропану (на рис. 2, *б* приведен спектр ЯМР ^1H триметилпропана-сырца до вакуумной перегонки) и ди(триметилпропану) (рис. 2, *в*). Узкий интенсивный синглет 3.29 м. д., накладывающийся на широкий сигнал **d** в области 3.0–3.35 м. д. гидроксильных групп, может свидетельствовать о наличии протонов типа **e** фрагмента — $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$ как ди(триметилпропана), так и бисформаль триметилпропана. Выделение или встречный синтез этого бисформаль в индивидуальном состоянии затруднительны, поэтому для идентификации использован расчетный спектр ЯМР ^1H , в котором протоны типа **e** имеют химический сдвиг 3.32 м. д. Достаточно интенсивный синглет 4.61 м. д. также может быть отнесен к протонам типа **g** этого соединения, в расчетном спектре химический сдвиг этих протонов составляет 4.59 м. д.

В слабополюсной области можно выделить хорошо различимые дублеты малой интенсивности с δ_{H} 4.49 и 4.96 м. д. Эти сигналы, по-видимому, могут

Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H кубового остатка (*a*), триметилпропана-сырца (*б*), ди(триметилпропана) (*в*).



быть отнесены к геминальным протонам фрагмента $\text{—O—CH}_2\text{—O—}$ 1,3-диоксанового цикла [15] моноциклического формаль ди(триметилпропана) по аналогии с моноциклическим формалем триметилпропана (см. Экспериментальную часть). Наряду с указанными структурами спектр ЯМР ^1H кубового остатка не противоречит наличию в смеси других формалей подобной природы, образующихся при взаимодействии триметилпропана и ди(триметилпропана) с формальдегидом и метанолом, присутствующими в реакционной массе на стадии синтеза, например, метилполиформаль триметилпропана.

На основании данных хроматографии и ЯМР ^1H спектроскопии можно заключить, что основными компонентами кубового остатка являются сам триметилпропан и его димер, а также побочные формали, наиболее вероятные из которых — линейный бисформаль триметилпропана и моноциклический формаль ди(триметилпропана).

Ввиду близости физико-химических свойств компонентов кубового остатка выделение из него востребованных товарных продуктов триметилпропана и ди(триметилпропана) значительно затруднено. По этой причине кубовый остаток в непереработанном виде невостребован, что отрицательно сказывается на экономических показателях и технологичности процесса получения целевого триметилпропана в целом. В то же время известно, что сложные эфиры полиолов и карбоновых кислот находят применение в качестве высокоиндексных смазочных материалов с широким температурным диапазоном эксплуатации, например Synative® ES 2920, Synative® ES 2925 компании BASF.*

В настоящей работе предложено подвергать кубовый остаток взаимодействию с *n*-пентановой кислотой с целью перевода его компонентов, в том числе формалей, в сложные эфиры. Образующиеся при такой обработке эфиры представлены смесью двух веществ — трипентаноатом триметилпропана и тетрапентаноатом ди(триметилпропана) (рис. 1, б). По-видимому, тяжелые компоненты кубового остатка, включающие полиольные фрагменты с линейными и (или) циклическими структурами формалей, в условиях этерификации, подвергаясь гидролизу, превращаются в целевой триметилпропан и его димер, которые при взаимодействии с *n*-пентановой кислотой дают соответствующие эфиры. Это не противоречит, в частности, данным [6], согласно которым

моноциклический формаль триметилпропана и линейный бисформаль ди(триметилпропана) в присутствии кислотного катализатора при температуре 30–300°C превращаются в триметилпропан. Кроме того, возможно прямое взаимодействие карбоновой кислоты с формальями с выделением формальдегида и образованием сложных эфиров триметилпропана и ди(триметилпропана). Легкие продукты распада формалей (формальдегид, метанол) и реакционная вода удаляются из зоны реакции в виде азеотропа с толуолом.

Смесевая композиция сложных эфиров, полученная этерификацией кубового остатка, имеет вязкостно-температурные характеристики, промежуточные между таковыми для индивидуальных эфиров, и является низкозастывающей. Можно полагать, что смазывающие, пластифицирующие и другие свойства обсуждаемой смесевой композиции эфиров также будут соответствовать типовым эксплуатационным свойствам сложных эфиров этих полиолов [16]. Следует отметить, что подобную обработку различными карбоновыми кислотами можно, по-видимому, проводить и с остатком, полученным сразу после вакуумной перегонки триметилпропана-сырца без дополнительного выделения его димера кристаллизацией. В любом случае такой подход является одним из путей безотходной переработки и рационального использования побочных продуктов процесса получения триметилпропана.

Выводы

Главными компонентами кубового остатка после вакуумной перегонки триметилпропана-сырца, полученного конденсацией *n*-бутирала с формальдегидом в присутствии гидроксида натрия, после выделения основной части ди(триметилпропана) кристаллизацией являются триметилпропан и ди(триметилпропан). Остальные примеси с высокой вероятностью представлены формальями (4)–(7). Показана возможность практически безотходной переработки высококипящих побочных продуктов процесса получения триметилпропана путем этерификации компонентов кубового остатка *n*-пентановой кислотой с селективным получением смеси полных сложных эфиров триметилпропана и ди(триметилпропана). Смесевая композиция сложных эфиров, полученная из кубового остатка, имеет вязкостно-температурные характеристики, промежуточные между характеристиками индивидуальных эфиров триметилпропана и ди(триметилпропана), и,

* URL: https://cdn.website-editor.net/61024071e2e048f499c0dc27deb2b46a/files/uploaded/B_Base_Stocks-6P_Esters_02_2016.pdf (дата обращения: 07.04.2022).

так же как и индивидуальные эфиры, является низкозастывающей.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Вклад авторов

Д. В. Марочкин — сбор и анализ научно-технической информации по синтезу и выделению триметиллолпропана, синтез триметиллолпропана, проведение вакуумной перегонки триметиллолпропана-сырца, выделение кубового остатка, отработка условий проведения газожидкостного хроматографического анализа; О. Г. Карчевская — отработка методик синтеза моноциклического формала триметиллолпропана, проведение хроматографического анализа кубового остатка; Т. Е. Крон — интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса, анализ и систематизация результатов работы; Ф. В. Рыжков — отработка методик и проведение реакций этерификации кубового остатка, проведение хроматографического анализа сложных эфиров; Г. А. Корнеева — сбор и анализ литературных (в том числе патентных) данных по побочным продуктам синтеза триметиллолпропана, интерпретация результатов работы; Ю. Г. Носков — постановка методик синтеза и хроматографического анализа триметиллолпропана и моноциклического формала триметиллолпропана, методики этерификации, интерпретация спектральных данных, результатов газожидкостного хроматографического анализа.

Информация об авторах

Марочкин Дмитрий Вячеславович, к.х.н., заместитель заведующего лабораторией ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7982-7980>

Карчевская Ольга Георгиевна, н.с. ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5382-1262>

Крон Татьяна Евгеньевна, к.х.н., в.н.с. ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5861-4142>

Рыжков Федор Владимирович, к.х.н., ст.н.с. ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5844-6019>

Корнеева Галина Александровна, д.х.н., г.н.с. ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7000-1143>

Носков Юрий Геннадьевич, к.х.н., заведующий лабораторией ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0101-2495>

Список литературы

- [1] Беляева Е. Ю., Тархов Л. Г., Чекрышкин Ю. С. Этриол: изучение отдельных стадий конденсации *n*-масляного альдегида с формальдегидом // *Хим. пром-сть*. 2005. Т. 82. № 7. С. 329–333.
- [2] Пат. РФ 2560156 С1 (опубл. 2015). Способ получения этриола.
- [3] Pat. US 6265623 B1 (publ. 2001). Process for the reductive cleavage of linear and cyclic acetals especially formals.
- [4] Pat. US 7301058 B2 (publ. 2007). Method for increasing yield in the production of polyvalent alcohols by splitting by-products containing acetal.
- [5] Pat. US 8759593 B2 (publ. 2014). Recovery of alcohols from purification residue.
- [6] Пат. РФ 2247704 С2 (опубл. 2005). Обработка композиции, включающей триметиллолалкан бис-монолинейный формаль.
- [7] Пат. РФ 2616004 С1 (опубл. 2017). Способ переработки высококипящих побочных продуктов процесса получения этриола.
- [8] Randles S. J. Esters / Synthetic lubricants and high-performance functional fluids / Eds L. R. Rudnick, R. L. Shubkin. New York; Basel: Marcel Dekker, INC, 1999. Ch. 3. P. 63–101.
- [9] Werle P., Morawietz M., Lundmark S., Sörensen K., Karvinen E., Lehtonen J. Alcohols, Polyhydric / Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th Ed. Weinheim: Wiley, 2012. P. 263–284.
- [10] Опарина Л. А., Высоцкая О. В., Паршина Л. Н., Хилько М. Я., Гусарова Н. К. Винилирование ацетиленом гидроксилсодержащих циклических формалей // *ЖОХ*. 2008. Т. 44. № 10. С. 1458–1461 [Oparina L. A., Vysotskaya O. V., Parshina L. N., Khil'ko M. Ya., Gusarova N. K. Vinylation of hydroxy-containing cyclic formaldehyde acetals with acetylene // *Russ. J. Org. Chem.* 2008. V. 44. N 10. P. 1434–1437. <https://doi.org/10.1134/S1070428008100060>].
- [11] Pat. US 2013/0131391 A1 (publ. 2013). Method for obtaining ditrimethylolpropane and trimethylolpropane-enriched product streams from the side-streams in trimethylolpropane production.
- [12] Рудковский Д. М., Кецлах М. М., Эппель Ф. А. Многоатомные спирты. Л.: Химия, 1972. С. 92.
- [13] Pat. US 5840994 A (publ. 1998). Process for producing ditrimethylolpropane.
- [14] Pat. GB 1290036 A (publ. 1972). Method for purification of crude trimethylolpropane.

- [15] Ramey K. C., Messik J. Stereospecific long range couplings in the NMR spectra of substituted 1,3-dioxanes // *Tetrahedron Lett.* 1965. V. 6. P. 4423–4428. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)71681-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)71681-9).
- [16] Динцес А. И., Дружинина А. В. Синтетические смазочные масла. М.: Гостоптехиздат, 1958. С. 113–147.
- [17] Марочкин Д. В., Носков Ю. Г., Крон Т. Е., Карчевская О. Г., Корнеева Г. А. Продукты оксо-синтеза в производстве сложноэфирных смазочных масел // *Науч.-техн. вестн. ОАО «НК «Роснефть»*. 2016. № 4. С. 74–81.
-

МОДЕЛЬ СТРУКТУРА–СВОЙСТВО ДЛЯ ПРОГНОЗА ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ ЦИКЛОАЛКАНОВ ПО ТОПОЛОГИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ МОЛЕКУЛ

© О. С. Коледин¹, М. Ю. Долوماتов^{1,2}, Р. Ш. Япаев¹, А. Т. Гильмутдинов¹,
М. Ф. Мухарметов¹, Р. В. Гарипов^{1,*}, М. Р. Валеев¹

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

² Башкирский государственный университет,
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

* E-mail: g4ripov.robert@yandex.ru

Поступила в Редакцию 12 ноября 2021 г.

После доработки 13 июля 2022 г.

Принята к публикации 5 августа 2022 г.

Для прогноза октановых чисел алкилзамещенных изомерных углеводородов ряда циклоалканов — компонентов бензинов, являющихся сырьем и продуктами процессов изомеризации, каталитического риформинга и каталитического крекинга, предложена нелинейная модель структура–свойство. Модель связывает октановые числа циклоалканов с топологическими индексами молекулярных графов: индексом Винера, индексом Рандича и суммой квадратов собственных значений матрицы смежности. Регрессионные многофакторные модели адекватно описывают октановое число циклоалканов. Средняя относительная погрешность для октанового числа для ряда из 22 соединений составила 2.42 ед. для исследовательского метода и 2.12 ед. для моторного метода. Предлагаемая модель может быть использована для прогноза октановых чисел циклоалканов компонентов бензинов.

Ключевые слова: циклоалканы; октановое число; модель структура–свойство; индекс Винера; индекс Рандича

DOI: 10.31857/S0044461822050139, EDN: DJOBIG

Циклоалканы являются компонентами фракций с температурами кипения н. к.–125°C, которые используются как сырье для процесса каталитического риформинга. Содержание циклоалканов в бензинах каталитического риформинга варьируется в пределах 10–15%, и, по причине невысокого октанового числа циклоалканов, знание октановых чисел этого класса углеводородов необходимо для прогноза качества различных бензинов [1].

Детонационная стойкость моторных топлив, традиционно выражающаяся октановым числом (ОЧ),

является мерой устойчивости топлива к самовоспламенению (детонации). Моторные топлива с высоким ОЧ имеют низкий риск возникновения детонации двигателя, что позволяет достигать высокого сжатия и, следовательно, более высокой эффективности двигателя [2].

Октановое число бензина, используемого в двигателе внутреннего сгорания, определяется путем сравнения со смесью 2,2,4-триметилпентана и н-гептана, которая характеризуется такой же детонационной стойкостью, что и тестируемое моторное

топливо. Наиболее распространенными методами измерения ОЧ являются моторный* и исследовательский** [3].

Детонационная стойкость бензинов зависит от их химического состава и структуры индивидуальных молекул. Известно, что углеводороды, имеющие разветвленную и циклическую структуру, более устойчивы к самовоспламенению по сравнению с углеводородами, имеющими линейную структуру [4].

Для выражения в математической форме химической структуры вещества широко используются молекулярные дескрипторы (топологические индексы). Рассчитанные молекулярные дескрипторы применяются в моделях структура–свойство и структура–активность, которые позволяют эффективно оценить свойства молекул без необходимости экспериментального определения. Разработаны группы моделей [5–8], использующие топологические индексы молекул для прогнозирования ОЧ углеводородов ряда алканов, алкенов и циклоалканов. Несмотря на высокую эффективность таких моделей, в случае с циклоалканами погрешности значительны.

Цель исследования — разработка нелинейной модели структура–свойство для прогноза ОЧ замещенных и изомерных углеводородов ряда циклоалканов.

Экспериментальная часть

В качестве характеристики протяженности углеродного скелета молекулы, влияющей на ОЧ, использовали индекс Винера (W):

$$W = 0.5 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n d_{ij}, \quad (1)$$

где n — число вершин в соответствующем молекуле графе; d_{ij} — кратчайшее расстояние между вершинами i и j .

В качестве энергетических характеристик молекул использовали сумму квадратов собственных значений топологической матрицы:

$$L = \sum_{i=1}^N E_i^2, \quad (2)$$

где E_i — собственное значение топологической матрицы.

* ГОСТ 511–2015. Моторный метод определения октанового числа.

** ГОСТ 8226–2015. Исследовательский метод определения октанового числа.

Для характеристики разветвленности молекул используется индекс Рандича, который характеризует разветвленность углеродного скелета и различается для изомеров углеводородов (индекс молекулярной связности). Он вычисляется по формуле

$$\rho = \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{ребрам}}} \frac{1}{\sqrt{v_i v_j}}, \quad (3)$$

где v_i — число ребер графа, отходящих от i -той вершины; v_j — число ребер графа, отходящих от j -той вершины.

Исходя из изложенного, рассмотрим полуэмпирическую модель в виде функции (4):

$$q = a_0 + a_1 W + a_2 L + a_3 \rho + a_4 WL + a_5 L\rho + a_6 W\rho, \quad (4)$$

где q — ОЧ; a_n ($n = 0, \dots, 6$) — коэффициенты модели, полученные методом наименьших квадратов.

В качестве объектов исследования рассмотрены 22 углеводорода ряда циклоалканов, которые входят в состав бензинов. Информация по ОЧ выбиралась из базы данных.*** Отбор углеводородов в базовую и тестовую выборки проводился случайным образом.

Был проведен расчет индексов Винера, Рандича, суммы квадратов собственных значений матрицы смежности для исследуемого ряда из 22 углеводородов (табл. 1).

После обработки данных табл. 1 методом наименьших квадратов были получены соответствующие значения коэффициентов модели (4) (табл. 2).

Обсуждение результатов

Чтобы определить, с какой степенью точности регрессионное уравнение (4) аппроксимирует исходные данные, был вычислен коэффициент детерминации (R^2) для ОЧ, определенного исследовательским методом, $R^2 = 0.906$, для ОЧ, определенного моторным методом, $R^2 = 0.930$. Для характеристики качества модели структура–свойство был вычислен коэффициент множественной корреляции для октанового числа, определенного исследовательским методом, $R = 0.952$, для ОЧ, определенного моторным методом, $R = 0.964$, что подтверждает сильную связь предложенных топологических характеристик молекул углеводородов с их ОЧ. Для оценки статистической

*** Пат. РФ 201862459 (опубл. 2018). База данных физико-химических свойств органических соединений.

Таблица 1
Топологические индексы для циклоалканов

Соединение	Индекс Винера	Индекс Рандича	Сумма квадратов собственных значений
1,3-Диметилциклогексан	61	15.999	3.787
1, <i>цис</i> -2-Диметилциклогексан	60	15.999	3.804
1, <i>цис</i> -3, <i>транс</i> -5-Триметилциклогексан	84	17.999	4.181
1, <i>цис</i> -3-Диметилциклогексан	61	15.999	3.787
1, <i>цис</i> -4-Диметилциклогексан	62	15.999	3.787
1, <i>цис</i> -2, <i>транс</i> -4-Триметилциклогексан	84	17.999	4.198
1, <i>транс</i> -2-Диметилциклогексан	60	15.999	3.804
1, <i>транс</i> -3-Диметилциклогексан	61	15.999	3.787
1, <i>транс</i> -4-диметилциклогексан	62	15.999	3.787
Изопропилциклогексан	88	17.999	4.304
Метилциклогексан	42	14	3.393
<i>трет</i> -Бутилциклогексан	114	19.999	4.605
Циклогексан	27	11.999	3
1,2-Диметилциклогексан	60	15.999	3.804
1,4-Диметилциклогексан	62	15.999	3.787
1,1,3-Триметилциклогексан	82	17.999	4.1
1,2,4-Триметилциклогексан	84	17.999	4.198
Изобутилциклогексан	126	19.999	4.787
Циклооктан	64	16	4
3-Метил-1-этилциклогексан	88	17.999	4.325
4-Метил-1-этилциклогексан	90	17.999	4.325
1-Метил-3-н-пропилциклогексан	124	19.999	4.825

достоверности модели структура–свойство использовали корреляционную поправку S_R :

$$S_R = \sqrt{\frac{1 - R^2}{n - 2}}, \quad (5)$$

где R — коэффициент множественной корреляции, n — число исследуемых соединений.

В нашем случае для ОЧ, определенного исследовательским методом, $n = 22$, $R^2 = 0.906$, получаем

$$S_R = 0.0686 \text{ и } \left| \frac{R}{S_R} \right| = \left| \frac{0.952}{0.0686} \right| = 13.88 \geq 3; \text{ моторным}$$

методом — $n = 22$, $R^2 = 0.930$, получаем $S_R = 0.0592$

$$\text{и } \left| \frac{R}{S_R} \right| = \left| \frac{0.964}{0.0592} \right| = 16.28 \geq 3, \text{ следовательно, связь ОЧ}$$

Таблица 2
Коэффициенты модели структура–свойство для прогноза октановых чисел циклоалканов

a_n	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
Октановое число, определенное по исследовательскому методу, ед.	-741.79	-11.29	17.29	434.99	1.16	-14.58	-2.90
Октановое число, определенное по моторному методу, ед.	-18.50	-8.61	6.29	20.06	0.54	3.44	-1.29

Таблица 3
Сравнение справочных и расчетных значений октановых чисел для циклоалканов из обучающей выборки

Соединение	Октановое число, ед.		Абсолютная погрешность (исследовательский метод), ед.	Относительная погрешность (исследовательский метод), %	Октановое число, ед.		Абсолютная погрешность (моторный метод), ед.	Относительная погрешность (моторный метод), %
	исследовательский метод (спр.)*	исследовательский метод (расч.)			моторный метод (спр.)*	моторный метод (расч.)		
1,3-Диметилциклогексан	72	70.65	1.35	1.88	67	68.07	1.07	1.60
1,цис-2-Диметилциклогексан	77	74.86	2.14	2.79	76	72.93	3.07	4.04
1,цис-3,транс-5-Триметилциклогексан	77	75.39	1.61	2.09	73	74.06	1.06	1.45
1,цис-3-Диметилциклогексан	69	70.65	1.65	2.39	67	68.07	1.07	1.60
1,цис-4-Диметилциклогексан	68	66.91	1.09	1.60	65	63.18	1.82	2.80
1,цис-2,транс-4-Триметилциклогексан	77	74.18	2.82	3.66	74	73.62	0.38	0.52
1,транс-2-Диметилциклогексан	77	74.86	2.14	2.79	75	72.93	2.07	2.76
1,транс-3-Диметилциклогексан	72	70.65	1.35	1.88	66	68.07	2.07	3.14
1,транс-4-Диметилциклогексан	65	66.91	1.91	2.94	64	63.18	0.82	1.28
Изопропилциклогексан	54	54.96	0.96	1.79	52	52.93	0.93	1.78
Метилциклогексан	76	77.29	1.29	1.69	70	71.77	1.77	2.52
трет-Бутилциклогексан	96	95.81	0.19	0.20	85	83.48	1.52	1.78
Циклогексан	84	81.36	2.64	3.15	77,6	78.26	0.66	0.84
1,2-Диметилциклогексан	76	74.86	1.14	1.51	74	72.93	1.07	1.45
1,4-Диметилциклогексан	67.7	66.91	0.79	1.17	64.2	63.18	1.02	1.59
1,1,3-Триметилциклогексан	85	85.81	0.81	0.96	82.6	84.61	2.01	2.43
1,2,4-Триметилциклогексан	75.9	74.18	1.72	2.26	74.3	73.62	0.68	0.92
Изобутилциклогексан	36.7	37.66	0.96	2.62	25.9	24.61	1.29	4.98
Циклооктан	66	62.89	3.11	4.71	51.2	51.92	0.72	1.41
3-Метил-1-этилциклогексан	55	53.23	1.77	3.22	52	52.27	0.27	0.52
4-Метил-1-этилциклогексан	49	47.26	1.74	3.54	45	43.25	1.75	3.89
1-Метил-3-н-пропилциклогексан	35	33.45	1.55	4.43	31	29.99	1.01	3.25

* Пат. РФ 201862459 (опубл. 2018). База данных физико-химических свойств органических соединений.

Таблица 4
Сравнение справочных и расчетных значений октановых чисел для циклоалканов, не входящих в базовый ряд (тестовая выборка)

Соединение	Октановое число, ед.		Абсолютная погрешность (исследовательский метод), ед.	Относительная погрешность (исследовательский метод), %	Октановое число, ед.		Абсолютная погрешность (моторный метод), ед.	Относительная погрешность (моторный метод), %
	исследовательский метод (спр.)*	исследовательский метод (расч.)			моторный метод (спр.)*	моторный метод (расч.)		
1,1,2-Триметилциклогексан	86	88	2	2.33	84	2	2.38	2
1,1,2-Триметилциклопропан	105	103	2	1.90	88	3	3.41	3
1,1,цис-2, транс-4-Тетраметициклопентан	100	102	2	2.00	95	2	2.11	2
3-Метил-1-этилциклогексан	58	61	3	5.17	55	2	3.64	2
4-Метил-1-этилциклогексан	54	51	3	5.56	52	2	3.85	2
1-Метил-3-н-пропилциклогексан	39	37	2	5.13	36	1	2.78	1
1-Метил-4-н-пропилциклогексан	34	35	1	2.94	32	1	3.13	1
1-Метил-2-бутилциклогексан	39	37	2	5.13	37	2	5.41	2
1-Метил-3-бутилциклогексан	34	35	1	2.94	32	1	3.13	1
1-Метил-4-бутилциклогексан	28	29	1	3.57	26	1	3.85	1

* Пат. РФ 201862459 (опубл. 2018). База данных физико-химических свойств органических соединений.

со структурными характеристиками молекул циклоалканов нельзя считать случайной, и график регрессионного уравнения проходит через центр облака исходных точек.

Для обоснования адекватности предложенной модели для циклоалканов, входящих в обучающую выборку, был осуществлен расчет октанового числа (табл. 3).

Основными показателями адекватности полученной модели служат абсолютная и относительная погрешности. Абсолютные погрешности находятся в интервале $0.19 \leq \Delta_{\text{абс}} \leq 3.11$, относительные — в интервале $0.2 \leq \Delta_{\text{отн}} \leq 4.98$. Это позволяет сделать вывод об адекватности построенной модели для обучающей выборки циклоалканов.

Для дополнительной проверки адекватности модели рассмотрим стандартную ошибку регрессии ($S_{\text{regression}}$), определяемую по формуле

$$S_{\text{regression}} = \sqrt{\frac{\sum (q_{\text{calc}} - q_{\text{ref}})^2}{m - k - 1}}, \quad (6)$$

где q_{ref} — справочное значение ОЧ, q_{calc} — расчетное (полученное в результате прогноза) значение переменной, m — число наблюдений (циклоалканов), k — число членов уравнения регрессии.

В нашем случае $S_{\text{regression}} = 2.16$ ед. для ОЧ, определенного исследовательским методом, $S_{\text{regression}} = 1.80$ ед. — моторным методом.

Малая величина стандартной ошибки регрессии по сравнению со значениями зависимой переменной подтверждает адекватность предложенной модели (4).

Проверим полученную модель на тестовой выборке циклоалканов (табл. 4).

Абсолютные погрешности для тестовой выборки находятся в интервале $1 \leq \Delta_{\text{абс}} \leq 3$, относительные — в интервале $1.9 \leq \Delta_{\text{отн}} \leq 5.56$, что в совокупности с низкими значениями абсолютной и относительной погрешностей для обучающей выборки и стандартной ошибкой регрессии, а также высокими значениями коэффициента корреляции и детерминации означает, что модель (4) позволяет точно осуществлять прогноз ОЧ углеводородов ряда циклоалканов, в том числе входящих в состав бензиновых фракций каталитического риформинга, крекинга и других процессов.

Выводы

Для определения ОЧ углеводородов ряда циклоалканов разработана трехфакторная регрессионная

модель структура–свойство. Данная модель позволяет более адекватно по сравнению с аналогичными моделями оценить ОЧ углеводородов ряда циклоалканов. В качестве топологических индексов используются индексы, характеризующие протяженность углеродного скелета, — индекс Винера, разветвленность углеродного скелета — индекс Рандича, а также сумма квадратов собственных значений матрицы смежности. Коэффициент детерминации модели равен 0.906 для исследовательского метода, 0.930 для моторного метода. Разработанная модель может быть использована при проведении инженерных и научных расчетов ОЧ различных циклоалканов, являющихся компонентами бензинов.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-38-90085 «Прогнозирование физико-химических свойств углеводородных и гетероатомных компонентов нефтяных систем и моторных топлив».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

М. Ю. Доломатов, Р. Ш. Япаев и А. Т. Гильмутдинов разработали концепцию работы и методику расчета; Р. В. Гарипов и М. Р. Валеев произвели поиск исходных данных и рассчитали топологические индексы требуемых молекул; О. С. Коледин и М. Ф. Мухарметов произвели обработку полученных индексов с нахождением коэффициентов моделей методом наименьших квадратов.

Информация об авторах

Доломатов Михаил Юрьевич, д.х.н., проф.
РИНЦ: SPIN-код: 8270-9944; Author ID: 129655

Япаев Рустем Шамилович, к.х.н., доцент
РИНЦ: SPIN-код: 5253-0500; Author ID: 489730

Гильмутдинов Амир Тимерьянович, д.х.н., проф.
РИНЦ: Author ID: 297336

Коледин Олег Сергеевич
РИНЦ: SPIN-код: 8992-6231; Author ID: 1149962

Мухарметов Марсель Флоридович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4033-0536>

Гарипов Роберт Венерович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7654-1781>

Валеев Малик Рамилевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2699-2063>

Список литературы

- [1] *Rodriguez-Fernandez J., Ramos A., Barba J., Cardenas D., Delgado J.* Improving fuel economy and engine performance through gasoline fuel octane rating // *Energies*. 2020. V. 13. N 13. P. 1–14. <https://doi.org/10.3390/en13133499>
- [2] *Druzgalski C. L., Lapointe S., Whitesides R., McNenly M. J.* Predicting octane number from microscale flame dynamics // *Comb. Flame*. 2019. V. 208. N 5. P. 5–14. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.06.019>
- [3] *Prakash A., Wang C., Janssen A., Aradi A.* Impact of fuel sensitivity (RON-MON) on engine efficiency // *Shell Global Solutions*. 2017. V. 10. N 1. P. 115–125. <https://doi.org/10.4271/2017-01-0799>
- [4] *Pasadakis N., Gaganis V., Foteinopoulos C.* Octane number prediction for gasoline blends // *Fuel Processing Technol.* 2006. V. 87. N 6. P. 505–509. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.006>
- [5] *Рыжов А. Н., Стрижакова Ю. А., Смоленский Е. А., Лapidус А. Л.* Моделирование октановых чисел алкенов методом обратных функций // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 5. С. 360–368 [*Ryzhov A. N., Strizhakova Yu. A., Smolenskii E. A., Lapidus A. L.* Modeling the octane numbers of alkenes by the Inverse function method // *Petrol. Chem.* 2011. V. 51. N 5. P. 354–362. <https://doi.org/10.1134/S0965544111040074>].
- [6] *Смоленский Е. А., Рыжов А. Н., Милина М. И., Лapidус А. Л.* Моделирование октановых чисел алкенов // *ДАН*. 2011. Т. 436. № 1. С. 58–63 [*Smolenskii E. A., Ryzhov A. N., Milina M. I., Lapidus A. L.* Modeling the octane numbers of alkenes // *Doklady Chem.* 2011. V. 436. N 1. P. 5–10. <https://doi.org/10.1134/S0012500811010034>].
- [7] *Лapidус А. Л., Смоленский Е. А., Бавыкин В. М., Мышенкова Т. Н., Кондратьев Л. Т.* Модели для расчета и прогнозирования октановых и цетановых чисел индивидуальных углеводородов // *Нефтехимия*. 2008. Т. 48. № 4. С. 277–285 [*Lapidus A. L., Smolenskii E. A., Bavykin V. M., Myshenkova T. N.* Models for the calculation and prediction of the octane and cetane numbers of individual hydrocarbons // *Petrol. Chem.* 2008. V. 48. N 4. P. 277–286. <https://doi.org/10.1134/S0965544108040051>].
- [8] *Смоленский Е. А., Рыжов А. Н., Бавыкин В. М., Мышенкова Т. Н., Лapidус А. Л.* Моделирование октановых чисел углеводородов с помощью оптимальных топологических индексов для их топологических эквивалентов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. Т. 56. № 9. С. 1619–1631 [*Smolenskii E. A., Ryzhov A. N., Bavykin V. M., Myshenkova T. N.* Octane numbers (ONs) of hydrocarbons: A QSPR study using optimal topological indices for the topological equivalents of the ONs // *Russ. Chem. Bull.* 2007. V. 56. N 9. P. 1681–1693. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0262-2>].